

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-015204

(43)Date of publication of application : 22.01.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 5/04
G03G 9/08
G03G 9/097
G03G 9/08
G03G 9/087
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 15/16

(21)Application number : 10-118471

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 28.04.1998

(72)Inventor : YOSHIDA SATOSHI
HASHIMOTO AKIRA
ONO MANABU
HANDA TOMOHITO
AYAKI YASUKAZU

(30)Priority

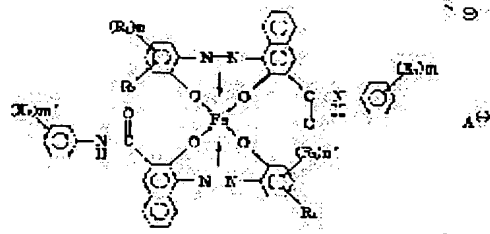
Priority number : 09111991 Priority date : 30.04.1997 Priority country : JP

(54) IMAGE FORMING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the deterioration of a toner, to prevent defective cleaning and to stabilize image formation by incorporating toner particles contg. a bonding resin, specified carbon black and an azo-contg. iron compd. and inorg. fine powder into the toner.

SOLUTION: A toner layer formed by a toner carried on the surface of a toner carrier is brought into contact with the surface of an image carrier to develop an electrostatic latent image. The toner contains toner particles contg. a bonding resin, carbon black and an azo-contg. iron compd. and inorg. fine powder. The carbon black has 25-80 nm average primary particle diameter and the azo-contg. iron compd. is represented by the formula, wherein X1 and X2 are H, lower alkyl, etc., (m) and (m') are integers of 1-3, R1 and R3 are H, 1-18C alkyl, etc., (n) and (n') are integers of 1-3, R2 and R4 are H or nitro and A⁺ is a cation selected from among an ammonium ion, an H ion and a mixed ion of them.



JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

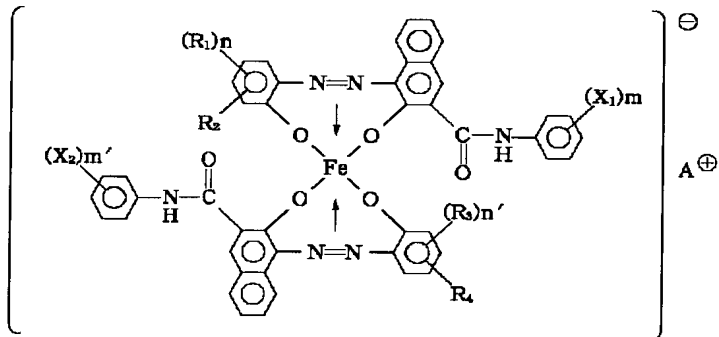
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](a) An electrifying process charged in image support for supporting an electrostatic latent image;
 (b) An exposure process which forms an electrostatic latent image in electrified image support by image exposure;
 (c) A developing process which develops this electrostatic latent image with a toner currently supported by the surface of toner support, and forms a toner image;
 (d) A cleaning process which carries out cleaning removal of the toner which remains on this image support surface after transfer process; which transfers a toner image formed in the surface of this image support to a transfer material, and the (e) transfer process;
 In an image formation method which **** and repeats a process of the above (a) thru/or (e) using cleaned image support, When a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of this toner support contacts the surface of this image support, it is finished by development of this electrostatic latent image and this toner, It has particle toner and a non-subtlety granular material which contain binding resin, carbon black, and an azo iron compound at least, this carbon black has the first [an average of] particle diameter of 25-80 nm, and this azo iron compound is a following general formula (1).

[External Character 1]

一般式 (1)



[X₁ and X₂ among a formula A hydrogen atom, a low-grade alkyl group, A member chosen from a group who consists of a lower alkoxy group, a nitro group, and a halogen atom is shown, X₂ is the same as X₁, or differ and m and m' shows an integer of 1-3, R₁ and R₃ An alkyl group of a hydrogen atom, C₁ - C₁₈, An alkenyl group of C₂ - C₁₈, a sulfonamide group, An alkoxy group of a mesyl group, a sulfonic group, a carboxy ester group, a hydroxy group, C₁ - C₁₈, A member chosen from a group who consists of an acetyl amino group, a benzoyl amino group, and a halogen atom is shown, R₃ is the same as R₁, or differ and n and n' shows an integer of 1-3, R₂ and R₄ show a hydrogen atom or a nitro group, and A⁺ shows cation ion chosen from a group who consists of ammonium ion, a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, and those mixed ions. An image formation method having a compound shown by].

[Claim 2]The image formation method according to claim 1, wherein this carbon black has the first [an average of] particle diameter of 25-55 nm.

[Claim 3]The image formation method according to claim 1 or 2, wherein this carbon black has the DBP oil absorption of 40-150 ml/100 g.

[Claim 4]An image formation method given in either of the claim items 1 thru/or 3, wherein this carbon black has specific surface area and 2% or less of volatile matter content by nitrogen absorption below 100-m²/g.

[Claim 5]The image formation method according to any one of claims 1 to 4 with which this particle toner is characterized by A % of the weight of content of carbon black and B % of the weight of content of an azo iron compound filling following condition 2 ≤ A/B ≤ 35.

[Claim 6]The image formation method according to any one of claims 1 to 5, wherein, as for this toner, profile coefficient SF-1 and SF-2 are filling following relation $100 < SF-1 \leq 160$ $100 < SF-2 \leq 140$.

[Claim 7]The image formation method according to any one of claims 1 to 5, wherein, as for this toner, profile coefficient SF-1 and SF-2 are filling following relation $100 < SF-1 \leq 140$ $100 < SF-2 \leq 120$.

[Claim 8]The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein this particle toner is manufactured by polymerizing a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer, this carbon black, and this azo iron compound at least in a drainage system medium.

[Claim 9]The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein this particle toner is manufactured by polymerizing a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer, this carbon black, this azo iron compound, a release agent, and polar resin at least in a drainage system medium.

[Claim 10]The image formation method according to claim 8, wherein this polymerization nature monomer composition mixes with the 2nd [at least] polymerization nature monomer dispersion liquid which made the 1st polymerization nature monomer distribute this carbon black and this azo iron compound and is adjusted.

[Claim 11]The image formation method according to claim 9, wherein this polymerization nature monomer composition mixes with the 2nd [at least] polymerization nature monomer, this release agent, and this polar resin dispersion liquid which made the 1st polymerization nature monomer distribute this carbon black and this azo iron compound and is adjusted.

[Claim 12]In addition to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound, this particle toner contains a wax as a release agent, and this particle toner, The image formation method according to any one of claims 1 to 7 having the core/shell structure which has a shell part which has binding resin which covers the surface of a core part of this release agent, and this core part.

[Claim 13]In addition to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound, this particle toner contains a wax and polar resin as a release agent, and this particle toner, The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein a coat resin layer which has the core/shell structure which has a shell part which has binding resin which covers the surface of a core part of this release agent and this core part, and has this polar resin in a surface portion of this shell part is formed.

[Claim 14]The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein this particle toner contains a wax as a release agent by a weight reference of this particle toner two to 30% of the weight in addition to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound.

[Claim 15]The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein this particle toner contains a wax as a release agent by a weight reference of this particle toner two to 25% of the weight in addition to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound.

[Claim 16]This particle toner is added to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound, The image formation method according to any one of claims 1 to 7 containing a wax as a release agent by a weight reference, and containing 2 to 30 % of the weight, and polar resin by a weight reference of this particle toner one to 20% of the weight, respectively.

[Claim 17]The image formation method according to any one of claims 1 to 7, wherein this particle toner has a wax which has a maximum endothermic peak in a temperature range (40 ** – 90 **) in an endothermic curve by DSC measurement as a release agent in addition to binding resin, this carbon black, and this azo iron compound.

[Claim 18]Have a resinous principle of this particle toner in THF (tetrahydrofuran), and insoluble C ingredient and an ingredient meltable to THF an ingredient meltable to this THF, In molecular weight distribution measured by gel permeation chromatogram (GPC), Have with a molecular weight of less than 1,000,000 A ingredient and with a molecular weights of 1,000,000 or more B ingredient, and it is based on weight of a resinous principle of this particle toner, This A ingredient content (W_A), That this a B ingredient content (W_B) and this C ingredient content (W_C) are filling following condition $30 \leq W_A \leq 950$ $\leq W_B \leq 200$ $\leq W_C \leq 705$ $\leq W_B + W_C \leq 70$. The image formation method according to any one of claims 1 to 17 by which it is characterized.

[Claim 19]Have a resinous principle of this particle toner in THF (tetrahydrofuran), and insoluble C ingredient and an ingredient meltable to THF an ingredient meltable to this THF, In molecular weight distribution measured by gel permeation chromatogram (GPC), Have with a molecular weight of less than 1,000,000 A ingredient and with a molecular weights of 1,000,000 or more B ingredient, and it is based on weight of a resinous principle of this particle toner, This A ingredient content (W_A), That this a B ingredient content (W_B) and this C ingredient content (W_C) are filling following condition $50 \leq W_A \leq 901$ $\leq W_B \leq 201$ $\leq W_C \leq 7010$ $\leq W_B + W_C \leq 50$. The image formation method according to any one of claims 1 to 17 by which it is characterized.

[Claim 20]Have a resinous principle of this particle toner in THF, and a meltable ingredient an ingredient meltable to this THF, In molecular weight distribution measured by gel permeation chromatogram (GPC), The image formation method according to any one of claims 1 to 19 having a ratio (Mw/Mn) of a number average molecular weight (Mn) of 9000–1,000,000 and weight average molecular weight (Mw) of 5–500, and a number average

molecular weight (Mn).

[Claim 21] Have a resinous principle of this particle toner in THF, and a meltable ingredient an ingredient meltable to this THF, In molecular weight distribution measured by gel permeation chromatogram (GPC), The image formation method according to any one of claims 1 to 19 having a ratio (Mw/Mn) of a number average molecular weight (Mn) of 10000-500,000 and weight average molecular weight (Mw) of 7-400, and a number average molecular weight (Mn).

[Claim 22] The image formation method according to any one of claims 1 to 21, wherein this toner is filling ** with 5 to 99% of external additive coverage which covers this toner particle surface with an external additive which has this non-subtlety granular material.

[Claim 23] The image formation method according to claim 22, wherein this external additive contains particles chosen from BURUPU which consists of a metallic oxide, a nitride, carbide, metal salt, fatty acid metal salt, carbon black, and silica.

[Claim 24] The image formation method according to any one of claims 1 to 23, wherein this non-subtlety granular material contains particles chosen from a group who consists of silica, alumina, titanias, and those multiple oxides.

[Claim 25] The image formation method according to any one of claims 1 to 24, wherein this non-subtlety granular material has specific surface area 2 [of 30 m]/g by a BET adsorption method.

[Claim 26] The image formation method according to any one of claims 1 to 24, wherein this non-subtlety granular material has specific surface area 2 [of 50-400 m]/g by a BET adsorption method.

[Claim 27] This toner, the image formation method according to any one of claims 1 to 26 currently carrying out 0.1-8 weight-section content of this non-subtlety granular material to this particle toner 100 weight section.

[Claim 28] The image formation method according to any one of claims 1 to 27, wherein this non-subtlety granular material is processed by silicone oil at least.

[Claim 29] The image formation method according to any one of claims 1 to 28, wherein this image support consists of a photo conductor for electro photography and this photo conductor surface has an angle of contact over water of 85 degrees or more.

[Claim 30] The image formation method according to claim 29, wherein a surface layer which distributed a compound granular material containing a fluorine atom in resin is formed in the surface of this photo conductor.

[Claim 31] The image formation method according to claim 30, wherein compound powder containing this fluorine atom has a fluoro-resin granular material.

[Claim 32] The image formation method according to any one of claims 1 to 31, wherein the move direction of the surface of toner support in a developing area is set up in the surface move direction and the direction of image support in a developing process.

[Claim 33] The image formation method according to claim 32, wherein movement speed of the surface of toner support in a developing area is set to one the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed of the surface of image support in a developing process.

[Claim 34] The image formation method according to any one of claims 1 to 33, wherein a toner layer by which toner layer thickness was regulated is formed in the surface of this toner support by making a toner layer thickness regulating member contact a toner currently supported by this toner support in a developing process.

[Claim 35] The image formation method according to any one of claims 1 to 34, wherein a toner which this toner is held in a development counter and held in this development counter is supplied to this toner support by toner supply member for supplying a toner to this toner support.

[Claim 36] The image formation method according to claim 35 which this toner supply member is a toner application roller which contacts the surface of toner support, and is characterized by setting the move direction of the surface of this toner application roller as surface handling and an opposite direction of this toner support.

[Claim 37] The image formation method according to claim 36, wherein developing bias voltage is impressed to this toner support at the time of development of this electrostatic latent image and spreading bias voltage is impressed to this toner application roller at the time of toner supply to this toner support.

[Claim 38] Spreading bias voltage impressed to this toner application roller, The image formation method according to claim 37 stripping off a toner which it is greatly set up in an absolute value rather than developing bias voltage impressed to this toner support, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 39] Bright section potential of an electrostatic latent image on this image support has 0-250V in an absolute value, Dark space potential has 300-1000V in an absolute value, and spreading bias voltage impressed to this toner application roller has 100-900V in an absolute value, In an absolute value, developing bias voltage impressed to this toner support has 100-900V, and them this spreading bias voltage, this developing bias voltage — an absolute value — 10-400V — the image formation method according to claim 37 stripping off a toner which it is set up greatly, and this toner application roller supplies a toner to the surface of this toner support, and remains on the surface of this toner support after development.

[Claim 40]The image formation method according to any one of claims 1 to 39 transferring this toner image currently formed in this image support by making a transfer member to which voltage was impressed from the exterior contact this image support via this transfer material in a transfer process to this transfer material.

[Claim 41]The image formation method according to any one of claims 1 to 40 fixing this recording material to this toner image that a toner image currently formed in the surface of this image support was transferred by recording material in this transfer process, using a recording material as this transfer material, and was transferred by this recording material.

[Claim 42]In this transfer process, 1st transfer that transfers this toner image currently formed in this image support to this intermediate transfer body is performed, using an intermediate transfer body as this transfer material, The image formation method according to any one of claims 1 to 40 fixing this recording material to this toner image that 2nd transfer that transfers this toner image transferred by this intermediate transfer body to a recording material was performed, and was transferred by this recording material.

[Claim 43]The image formation method according to any one of claims 1 to 42, wherein electrification of this image support is performed by making charge members to which voltage was impressed from the exterior contact this image support in an electrifying process.

[Claim 44]The image formation method according to claim 43, wherein direct current voltage is impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

[Claim 45]The image formation method according to claim 43, wherein direct current voltage and firing potential twice [less than] the volts alternating current of in this direct-current-voltage impression are impressed to these charge members from the outside in an electrifying process.

[Translation done.]

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the image formation method using a xerography, an electrostatic recording method, or magnetic recording — in detail, This invention relates to the image formation method used for the copying machine, the printer, and the image forming device like fax which transfer and carry out image formation of the toner image on a transfer material after forming a toner image on a photo conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many methods are conventionally known as a xerography, Generally use a photoconductivity substance and an electric latent image is formed on a photo conductor by various means, Subsequently, after developing negatives using a toner, making an electric latent image into a visible image and transferring a toner image to transfer materials, such as paper, if needed, a toner image is established on a transfer material with heat, a pressure, etc., and a fixed image is obtained. Under the present circumstances, the toner which remained on the photo conductor without transferring to a transfer material after transfer is cleaned by various methods.

[0003] As a method of visualizing an electric latent image, the cascade developing—negatives method, the magnetic brush developing—negatives method, one ingredient of nonmagnetic developing method, and the pressurizing development method are known. One ingredient of magnetism developing method which makes the between on a photo conductor and a sleeve fly in an electric field using the rotation sleeve which allotted the magnetic pole to the center is also used using magnetic toner.

[0004] in the printer, LED and a LBP printer are the mainstream of the latest commercial scene, and high resolution, i.e., the thing which was 240dpi or 300dpi conventionally, is being set to 400dpi, 600dpi, or 1200dpi as a direction of technical. Therefore, as for the development system, in connection with this, the high definition has been required more. Advanced features are progressing also in the copying machine, therefore it is progressing towards digitization. Since the method of forming an electrostatic charge image by laser in a digital system is main, it has high resolution too and, therefore, high resolution and a high definition development system have been required like a printer.

[0005] Diameter-ization of a granule of the toner is progressing and For this reason, JP,1-112253,A, In JP,1-191156,A, JP,2-214156,A, JP,2-284158,A, JP,3-181952,A, and JP,4-162048,A, the toner with small particle diameter of specific particle size distribution is proposed.

[0006] In recent years, a what is called one ingredient of contact developing method which develops negatives with the composition pressed against a photo conductor surface layer using a semi-conductive developing roller or the developing roller in which the dielectric layer was formed on the surface is proposed.

[0007] In an one-ingredient developing method, in a photo conductor and toner support, line of electric force also concentrates distance on the edge part of the electrostatic latent image on a photo conductor suddenly, and since a toner is developed along line of electric force, the grace of a picture falls easily according to the edge effect which a toner inclines toward the edge part of a picture and is developed.

[0008] Although this edge effect is prevented by bringing a photo conductor and toner support close dramatically, the thing which set up the crevice between a photo conductor and toner support mechanically and for which it is got blocked and a crevice is small set up rather than the thickness of a toner support top toner layer is difficult.

[0009] Therefore, an edge effect will be prevented using one ingredient of contact developing method which develops negatives by pressing toner support against a photo conductor. However, a satisfying picture is not acquired, when a photo conductor top latent image is visualized to photo conductor surface migration speed as toner support surface migration speed is the same. Therefore, by giving a difference to the toner support surface migration speed to photo conductor surface migration speed in one ingredient of contact developing method, The developed image where some toners on toner support are developed and some [another] toners are stripped off to the latent image on the surface of a photo conductor and which, as a result, does not have an edge effect very faithful to a latent image is obtained.

[0010] The composition which grinds the photo conductor surface by a toner and toner support in such an one

ingredient of contact developing method is indispensable. For this reason, since it was easy to produce toner degradation by prolonged use, toner support surface degradation, photo conductor surface degradation, or wear, degradation of the durable characteristic remained as a problem and this corrective strategy was desired. Therefore, it is necessary to improve the durable characteristic of a device, and has the essential technical problem that the improvement in the speed which starts with a device further as for load is difficult, for such a reason in one ingredient of contact developing method.

[0011]Japan Hardcopy'89 collected papers Examination of one ingredient of contact type nonmagnetic development system is made by 25-28 pages. However, the durable characteristic is not described.

[0012]The outline of the printer in which the one-ingredient contact development method was used is reported to FUJITSU Sci.Tech.J., 28 and 4, and pp.473-480 (December 1992). However, about the durable characteristic, it is not enough, and there is room for the further improvement.

[0013]Although the art about the one-ingredient contact development method is indicated by JP,5-188765,A and JP,5-188752,A, the art for a durability improvement is not indicated.

[0014]In the primary electrifying process and transfer process which used the corona discharge currently used from the former from a viewpoint of environmental protection in recent years, The contact transfer method which transfers by making a transfer member contact the contact electrification method and the photo conductor surface which are charged by making charge members contact the photo conductor surface via a transfer material is becoming in use.

[0015]As such a contact electrification method and the contact transfer method, it is proposed by JP,63-149669,A and JP,2-123385,A, for example. This photo conductor is charged uniformly, these contacting a photo conductor in a conductive elastic roller, and impressing voltage to this conductive roller, subsequently, pass a fixing process after passing a transfer material in the meantime and transferring the toner image on this photo conductor to a transfer material, pressing the conductive roller of the exception which impressed voltage to this photo conductor after acquiring a toner image according to exposure and a developing process -- a copied image is obtained.

[0016]However, in such a contact transfer method, since a transfer member is contacted by the photo conductor via a transfer material at the time of transfer, when transferring the toner image formed on the photo conductor to a transfer material, a toner image is welded by pressure, and the problem of the partial inferior transfer called what is called a transfer middle omission arises.

[0017]As compared with the Coulomb force applied to particle toner in transfer, there was a tendency which the adhesion force (an image-force, Van der Waals force, etc.) to the photo conductor of particle toner is becoming large, and a transfer residual toner increases as a result as the toner byway-ized.

[0018]Therefore, it was required that the toner used for such an image formation method and the photo conductor should have been excellent in a mold-release characteristic.

[0019]In order to improve the mold-release characteristic of the toner from a photo conductor and to raise the transfer nature of a toner, using the toner near the globular form manufactured with the suspension polymerization method is indicated by JP,7-209952,A (correspondence U.S. Pat. No. 5659857 specification). The toner manufactured with the suspension polymerization method is proposed for many years. (For example, JP,36-10231,B). in this suspension polymerization method -- a polymerization nature monomer and colorant (accepting necessity further -- a polymerization initiator.) After making a cross linking agent, a charge controlling agent, and other additive agents dissolve or disassemble uniformly and adjusting a monomer composition, distribute this monomer composition using a stirrer suitable in the continuous layers (for example, aqueous phase) containing dispersion stabilizer, a polymerization reaction is made to perform, and the particle toner which has desired particle diameter is obtained.

[0020]In order to make the drop of a monomer composition generate in this suspension polymerization method in the carrier fluid which is the polarity like water and as for which size becomes, The ingredient which has a polar group contained in a monomer composition exists in the layer part which is an interface with the aqueous phase easily, and the ingredient of non-polarity can manufacture the spherical toner which has what is called the core/shell structure, and sea island structure of not existing in a layer part.

[0021]By intension-ization of the wax component which is a release agent, the toner by the polymerizing method is becoming possible [that it is compatible in the opposite performance of low temperature fixability and blocking resistance, and high-temperature-offset-proof nature].

[0022]If such a toner is used, it will be hard to produce exposure of colorant to the surface, and there is an advantage of having uniform frictional electrification nature. Since it becomes possible to skip a classification process, the manufacturing-cost reduction effect like saving of energy, shortening of time, and improvement in a process yield is large.

[0023]However, from the shape of the toner obtained by this method being a real ball-like substantially Cleaning of the above-mentioned electrophotography processes and the cleaning defect depended for particle toner to pass through when especially performing braid cleaning may occur, and the quality of copy drawing may be

spoiled remarkably.

[0024] Especially in one ingredient of nonmagnetic contact development, the electrification quantity of the toner developed on the photo conductor is high, and there is a tendency which the adhesion force (image-force) to the photo conductor of particle toner is becoming large, and a transfer residual toner increases as a result. The electrification quantity of the transfer residual toner was also in the tendency which becomes high, and had the problem of the adhesion force to the photo conductor of particle toner having become large too, and being easy to generate cleaning defect in the case of cleaning.

[0025] Also making carbon black contain as black colorant in a toner is known widely. As for carbon black, it is known by primary particle diameter, specific surface area, structure structure, and the physical properties like surface nature (functional group etc. which it has on the surface) that the dispersibility will be influenced greatly. Also when making a toner contain carbon black, it is known that the selection will influence a toner characteristic greatly.

[0026] For example, as compared with other paints, primary particle diameter of carbon black is small, and its specific surface area is large, and also since it has taken structure structure, it is very hard to distribute it. The electrostatic property of a toner is spoiled as the dispersibility of carbon black in the inside of particle toner is insufficient, and in addition to the adverse effect of producing fogging at the time of development arising, the light image density for the fall of the tinting strength of particle toner or other adverse effects which are called increase of toner consumption are produced further.

[0027] When producing a toner to paints by said polymerizing method using carbon black, the further problem occurs.

[0028] Since carbon black has a functional group which checks the polymerization nature of a monomer like a quinone group in the surface, when it manufactures a toner by the polymerizing method, a rate of polymerization becomes slow, in the first place, a degree of polymerization does not go up, but it becomes difficult at the time of a granulation for particles to become unstable, to cause condensation and coalescence, and to take out as particles.

[0029] the second — a polymerization nature monomer and carbon black (accepting necessity further — a polymerization initiator.) When a cross linking agent, a charge controlling agent, and other additive agents are made to dissolve or distribute uniformly and a monomer composition is adjusted, It is hard to distribute carbon black in a monomer composition, and when suspension distribution of this monomer composition is carried out in a hydrogen medium and particle toner is manufactured, carbon black is unevenly distributed within particle toner, or it becomes easy to generate the particle toner which does not contain carbon black.

[0030] Since there is conductivity, carbon black tends to leak the electric charge of the surface of a toner, and affects [third] the electrostatic property of a toner greatly. Dispersion in the content of carbon black for every particle toner, dispersibility, and the existence of condensation turns into dispersion in the electrostatic property of particle toner, and causes decline in developing efficiency, and an increase in fogging.

[0031] maldistribution within dispersion in the content of such carbon black for between [every] particle toner, distribution, and condensation, and particles — desired electrification quantity — large — high — electrification quantity particle toner and low electrification — it is made for quantity particle toner to be produced and electrostatic property of a toner is made unstable. setting especially to one ingredient of nonmagnetic contact development — low electrification — if quantity particle toner increases, it will become easy to produce fogging on what is called toner scattering that disperses without being electrostatically adhered and held on toner support, and soils a picture in a device, or a picture. beyond necessity — high — since the adhesion force (image-force) to a photo conductor becomes large, a transfer residual toner increases, and electrification quantity particle toner has the tendency for the electrification quantity of a transfer residual toner to also become high, and becomes easy to generate cleaning defect in the case of cleaning. Electrification of other particle toner is checked, the electrification quantity as the whole toner is reduced, and it is easy to become a cause of toner scattering and fogging.

[0032] Also making an azo iron complex compound contain as a charge controlling agent in a toner is known.

[0033] In JP, 7-281485, A, a toner is made to contain a specific azo iron complex compound with one ingredient of nonmagnetic developing method, and the proposal using the suspension polymerization toner which improved electrostatic property is made. However, the carbon black which influences the polymerization nature and electrostatic property of a toner greatly is not examined.

[0034]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, when the purpose of this invention forms an electrostatic latent image on a photo conductor, and the surface of a photo conductor and the toner layer on toner support contact on the occasion of the developing process of this electrostatic latent image and the surface of a photo conductor and the surface of toner support move mutually, It is in indicating the art of improving toner degradation in the image formation method using one ingredient of contact development system with which the

development of an electrostatic latent image is finished.

[0035]The purpose of this invention is to indicate the art of improving toner support surface degradation.

[0036]The purpose of this invention is to provide the image formation method which does not produce cleaning defect in braid cleaning.

[0037]The purpose of this invention is to provide the image formation method which can accelerate a device.

[0038]The purpose of this invention improves fixability and offset-proof nature, and there is in providing the image formation method which was compatible in the endurance which is stabilized and realizes a quality picture over a long period of time.

[0039]Furthermore also in the electrifying method which used the contact electrification member, the purpose of this invention is to provide the image formation method with which the picture stable over the long period of time is acquired, without producing poor electrification.

[0040]

[Means for Solving the Problem]The above-mentioned purpose is attained by composition of the following this inventions.

[0041]Electrifying process charged in image support for this invention to support the (a) electrostatic latent image;

(b) Exposure process which forms an electrostatic latent image in electrified image support by image exposure;

(c) Developing process which develops this electrostatic latent image with a toner currently supported by the surface at toner support, and forms a toner image;

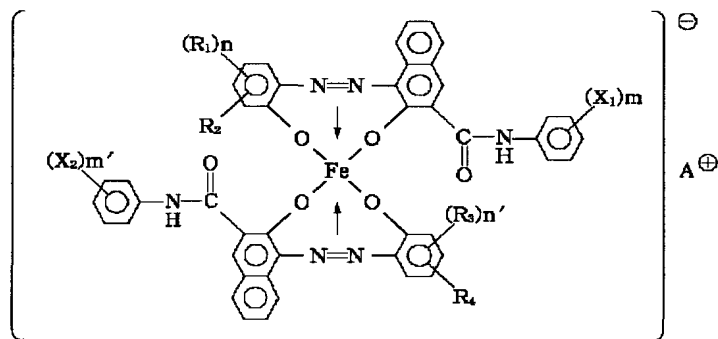
(d) Cleaning process which carries out cleaning removal of the toner which remains on this image support surface after transfer process; which transfers a toner image formed in the surface of this image support to a transfer material, and the (e) transfer process;

In an image formation method which **** and repeats a process of the above (a) thru/or (e) using cleaned image support, When a toner layer formed by a toner currently supported by the surface of this toner support contacts the surface of this image support, it is finished by development of this electrostatic latent image and this toner, It has particle toner and a non-subtlety granular material which contain binding resin, carbon black, and an azo iron compound at least, this carbon black has the first [an average of] particle diameter of 25-80 nm, and this azo iron compound is a following general formula (1).

[0042]

[External Character 2]

一般式 (1)



[X₁ and X₂ among a formula A hydrogen atom, a low-grade alkyl group, A member chosen from a group who consists of a lower alkoxy group, a nitro group, and a halogen atom is shown, X₂ is the same as X₁, or differ and m and m' shows an integer of 1-3, R₁ and R₃ An alkyl group of a hydrogen atom, C₁ - C₁₈, An alkenyl group of C₂ - C₁₈, a sulfonamide group, An alkoxy group of a mesyl group, a sulfonic group, a carboxy ester group, a hydroxy group, C₁ - C₁₈, A member chosen from a group who consists of an acetyl amino group, a benzoyl amino group, and a halogen atom is shown, R₃ is the same as R₁, or differ and n and n' shows an integer of 1-3, R₂ and R₄ show a hydrogen atom or a nitro group, and A⁺ shows cation ion chosen from a group who consists of ammonium ion, a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, and those mixed ions. It is related with an image formation method having a compound shown by].

[0043]By applying a toner using carbon black which has an azo iron compound specific as a toner composition, and specific physical properties to an image formation method of composition of an one-ingredient contact development method according to this invention, A quick standup of toner electrification becomes possible and a high-definition picture is acquired, When a cleaning process for removing from the image support surface applies a transfer residual toner to an image formation method using a cleaning system before development before a developing process, it makes it possible to obtain stable cleaning nature.

[0044]

[Embodiment of the Invention]As an example of the developer used for the image formation method of this invention, This elastic roller surface is coated with a toner, a toner layer is formed, using an elastic roller as toner support for supporting the toner which is an one-ingredient developer, and the developer which adopted the method of contacting this toner layer on the photo conductor surface as image support is mentioned. At this time, magnetic or nonmagnetic any may be sufficient as a toner, and it becomes important [that the photo conductor surface touches the toner layer]. Although it is preferred that it is substantially in contact with the photo conductor surface as for toner support, this means that this toner support touches the photo conductor surface, when a toner layer is removed from toner support. In order to acquire a picture without an edge effect via a toner by the electric field committed between a photo conductor and the elastic roller which counters the photo conductor surface at this time, the elastic roller surface or the neighborhood of the surface has potential, and an electric field needs to be formed between the photo conductor surface and the toner support surface. For this reason, it can also use maintaining an electric field or providing the dielectric layer of a thin layer in the surface layer of the conductive roller of low resistance, rheostatic control of the elastic layer formed in the surface of the core material of the low resistance of an elastic roller of India rubber being carried out to a middle resistance field, and preventing a flow with the photo conductor surface. The composition which covered with the insulating material the surface side which counters the photo conductor surface on the conductive roller, or the composition which provided the conductive layer at the inner surface side which does not counter a photo conductor with an insulating sleeve is also possible.

[0045]When an one-ingredient contact development method is used, it may be rotating in the direction and the developing roller surface and the photo conductor surface as toner support for supporting a toner may be rotating to the opposite direction. As for the peripheral speed of a developing roller surface, when the hand of cut is the direction, it is preferred that it is larger than 100% to the peripheral speed of a photo conductor at a peripheral-speed ratio. It leaves a problem to imaging quality, like the piece of a line is bad in it being 100% or less. The more a peripheral-speed ratio increases, the more, there is much quantity of the toner supplied to a development part, the desorption frequency of a toner increases to a latent image, an unnecessary portion fails to be scratched and a picture faithful to a latent image is acquired by the repetition of being given to a required portion.

[0046]This invention does not include the image formation method using the two-ingredient developing method using the magnetic brush constituted by the toner and a career.

[0047]In this invention, it is good to have a cleaning process for removing the transfer residual toner which exists on the surface of image support without being transferred by a transfer process. The cleaning system before development which is after a transfer process and cleans by making a cleaning member contact on the image support surface before a developing process is used for this cleaning process.

[0048]In the cleaning system before this development, between a transfer section and a charging part, It is preferred from the ability to lessen influence of a transfer residual toner on charge members to provide the cleaning part by the cleaning member for removing the transfer residual toner which contacts on the surface of image support, and exists on the surface of image support.

[0049]In this invention, a braid, a roller, a fur brush, or a magnetic brush can be used as a cleaning member used for the cleaning system before development. It may be used combining two or more kinds of these cleaning members.

[0050]When this invention persons apply the toner containing carbon black to the image formation method by an one-ingredient contact development method, they are using specific carbon black and a specific azo iron compound, The electrification quantity of the development toner on a photo conductor was controlled properly, and it found out that the fall of the cleaning nature by superfluous electrification of a transfer residual toner could be prevented.

[0051]That is, if a transfer residual toner is charged superfluously, since the adhesion force of the toner of the transfer residue complementary to a photo conductor is high, cleaning nature will fall easily. Like the toner especially produced by the polymerizing method like a suspension polymerization method, When the shape of particle toner is close to a globular form, it is easy to produce the fall of the scrape nature in a cleaning process, and the pickpocket omission from a cleaning member, and it is disadvantageous for cleaning and superfluous electrification of a transfer residual toner reduces cleaning nature remarkably further.

[0052]Electrification of a transfer residual toner changes also with resistance of transfer bias conditions and a transfer material a lot. Generally, with the electrified polarity of a toner, although the voltage of reverse polarity is impressed, transfer bias, when development is right development (toner electrified polarity and photo conductor electrified polarity — reverse), a transfer material as the high resistance like pasteboard and an OHT film. It becomes impossible to be unable to be easy to clean from progressing to a cleaning process by electrified polarity as it is, without particle toner with high electrification being transferred by strong adhesion force with a photo conductor.

[0053]Therefore, it is preferred that the electrification quantity of the developed toner on a photo conductor is properly controlled as a toner, and the toner of electrification quantity high from the first is not developed by the photo conductor.

[0054]In order for the toner of high electrification quantity not to be developed by the photo conductor, it is necessary to press down the electrostatic property of the electrification grant or the toner to a toner but, and if electrification of a toner is not enough, it will become easy to produce the evil like the fall of fogging, toner scattering, and transfer nature.

[0055]Generation of superfluous high electrified toner particles was controlled by using the toner which used together specific carbon black of this invention, and a specific azo iron compound, and it became possible to give proper electrification quantity to a toner. The stable performance which was excellent in endurance also in the developing process by this is shown. This is considered to be a synergistic effect of the electrification control effect by good distribution of the carbon black which the toner which used together specific carbon black of this invention and a specific azo iron compound has, and the electrification control effect which controls superfluous electrification of the azo iron compound itself.

[0056]the case where development is reversal development (toner electrified polarity and photo conductor electrified polarity are like-pole nature) -- a transfer material -- thin paper -- like -- an electric field -- through -- I am easy -- that it is a thing, It becomes impossible for the particle toner which the particle toner strongly charged in reverse polarity was made, and was strongly charged in this reverse polarity by transfer bias to be unable to have and be easy to clean strong adhesion force with a photo conductor too.

[0057]On the other hand, it became possible to control generation of particle toner superfluously electrified in reverse polarity by using the toner which used together specific carbon black of this invention, and a specific azo iron compound.

[0058]The electrification control effect by good distribution of carbon black by control of toner electrification by transfer bias having also used together specific carbon black of this invention, and a specific azo iron compound, It is thought that it is brought by the synergistic effect of the electrification control effect which controls superfluous electrification of the azo iron compound itself.

[0059]Although it is not necessarily clear about these reasons, according to this invention persons' knowledge, it is the effect that the specific azo iron compound used for this invention prevents a toner from serving as high electrification quantity superfluously (what is called a charge-up phenomenon), even if toner polarity and field reversing are impressed by a transfer process, particle toner makes superfluous reverse charge hard to hold -- in addition, as a result of an azo iron compound's functioning also as a dispersing agent and the dispersibility of carbon black improving, it is thought that it is because the amount of frictional electrifications of each particle toner becomes uniform.

[0060]One of the features in the image formation method of this invention is that particle diameter uses carbon black which is 25-80 nm, and the toner which used the specific azo iron compound together.

[0061]This invention persons by using the toner containing specific carbon black and a specific azo iron compound for the image formation method using an one-ingredient contact development method, The particle toner which particle toner superfluously electrified in the developing process decreases, and is strongly charged in reverse polarity by transfer bias in a transfer process decreased, and it found out that good cleaning could therefore be performed by a cleaning process.

[0062]Although it is not necessarily clear about this reason, according to this invention persons' knowledge, it is the effect that the specific azo iron compound used for this invention prevents what a toner serves as high electrification quantity for unusually (what is called a charge-up phenomenon), Even if toner polarity and field reversing are impressed by a transfer process, by the effect by which whose dispersibility of carbon black the toner's making superfluous reverse charge hard to hold and an azo iron complex compound functioned also as a dispersing agent, and improved. It is thought that it is based on the combination of the electrification uniformity for every particle toner improving.

[0063]When the first [an average of] particle diameter of carbon black was smaller than 25 nm and it uses together with the azo iron compound used by this invention, since primary particle diameter is detailed, sufficient distribution is hard to be obtained and the effect of this invention cannot be acquired. When manufacturing particle toner with a suspension polymerization method, there is a tendency which a toner particle size coarse-grain-izes, and it is difficult to master.

[0064]When the first [an average of] particle diameter of carbon black is larger than 80 nm, even if it distributes good, or only a low-concentration picture is acquired, the inconvenience that toner consumption increases arises from shortage of the tinting strength as a toner.

[0065]In this invention, as for the first [an average of] particle diameter of carbon black, it is preferred that it is 25-55 nm, and it is good that it is 35-55 nm more preferably. If the particle diameter of carbon black is in this range when it uses together with the specific azo iron compound of this invention, control is made more certainly and uniformly in the electrified polarity and electrification quantity by the charge members of a transfer

residual toner, and it is more advantageous also in respect of the stability of the electrification quantity of a toner, and toner tinting strength.

[0066]The first [an average of] particle diameter of carbon black in the toner in this invention can take and measure the photograph expanded with the transmission electron microscope.

[0067]DBP oil absorption is preferred and, as for the carbon black used for this invention, it is good 40–150 ml/that they are 50–140 ml/100 g more preferably 100 g.

[0068]When DBP oil absorption uses short carbon black of less than 40ml/100 g of structure, It is in the tendency for the electrification quantity of a toner to become low too much, and if DBP oil absorption exceeds 150 ml/100 g, detailed distribution of carbon black will be hard to be obtained for firm long structure.

[0069]Measurement of the DBP oil absorption of carbon black is performed based on "ASTM method D2414–79."

[0070]The specific surface area by nitrogen absorption the carbon black used for this invention Below 100–m²/g. It is desirable, it is good 30–90m²/g and that it is 40–90m²/g more preferably, and it is still better that volatile matter content is 0.1 to 1.7% more preferably 0.1 to 1.8% 2% or less. Carbon black concerning this this invention has specific surface area smaller than the carbon black usually mostly used to a toner, and there is also little volatile matter content.

[0071]Since carbon black with little volatile matter content whose specific surface area is small has few functional groups of polymerization inhibition nature, it has an advantage with low polymerization inhibition nature, and is advantageous also to uniform distribution of carbon black in the inside of a toner.

[0072]If the specific surface area by the nitrogen absorption of carbon black becomes larger than 100–m²/g, it will become easy to produce polymerization inhibition nature. If the volatile matter content of carbon black exceeds 2%, since many functional groups of polymerization inhibition nature exist in the surface, it is not desirable.

[0073]Measurement of the specific surface area by the nitrogen absorption of carbon black is performed based on "ASTM method D3037–78."

[0074]Measurement of the volatile matter content of carbon black is performed based on "JIS K 6221–1982." The carbon black first made into a measuring sample is specifically ****(ed) and filled in the porcelain crucible with a dropping lid of a platinum crucible or it and isomorphism, and the capacity to the grade which does not exceed 2 mm under a lid, and the mass is measured. This is covered and it puts into an electric furnace, after heating for exactly 7 minutes at 950**25 **, it takes out, it cools radiationally until it becomes a room temperature in a desiccator, and the mass after heating is measured, and it asks for volatile matter content by the following formula.

[0075]

[External Character 3]

$$V = \frac{W_D - W_R}{W_D} \times 100$$

V: Volatile matter content (%)

W_D: Mass (g) of a dried sample

W_R: Mass (g) of the sample after heating

[0076]Performing the masterbatch process of carrying out pre dispersion of said azo iron complex compound to carbon black concerning this invention into a polymerization nature monomer, when manufacturing a toner by the polymerizing method, Since shearing force is easily applied since carbon black can be distributed more at high concentration, and the effect of the improvement in dispersibility becomes large, it is desirable.

[0077]Drawing 6 shows viscosity change of dispersion liquid when carbon black and an azo iron compound concerning this invention are distributed in a styrene monomer. Viscosity of dispersion liquid increases by leaps and bounds, and by adding an azo iron compound shows that carbon black is stabilized and is distributed by high shearing force so that clearly also from a figure.

[0078]In drawing 7, relation between oil absorption of carbon black when a constant rate of azo iron compounds are added and it distributes in a styrene monomer, and viscosity of dispersion liquid is shown in carbon black with a particle diameter of 25–80 nm. From this figure, it is shown that a direction of not less than 40ml/100 g of carbon black of high oil absorption has high viscosity of a dispersed system, and dispersibility is good. However, if oil absorption of carbon black exceeds 150 ml/100 g, viscosity of dispersion liquid will become high too much, and will become easy to spoil granulation ability at the time of a polymerization.

[0079]According to this invention persons' examination, it is the content A of said carbon black to weight of particle toner. [wt%] Said azo iron complex compound B It is good for [wt%] to fill following condition 2 <=A/B<=35 preferably, and it good to fill following condition 3 <=A/B<=35 more preferably.

[0080]To content of carbon black, if there is too little content of an azo iron compound, viscosity will not go up so that clearly from drawing 7, and it will not distribute [carbon black is stabilized and]. In this case, carbon

black precipitates with the passage of time, and tinting strength will not be improved if a toner is manufactured using these dispersion liquid.

[0081] If there is too much content of an azo iron compound to content of carbon black, while an azo iron compound will cause a secondary aggregation and dispersibility will fall, this secondary aggregation thing causes polymerization inhibition, and becomes difficult [it / to manufacture particle toner good].

[0082] In this invention, it is preferably good [content of carbon black of particle toner] more preferably that it is 3 to 15 % of the weight still more preferably one to 20% of the weight 0.1 to 30% of the weight.

[0083] In this invention, it is preferably good [content of an azo iron compound of particle toner] more preferably that it is 0.1 to 3.0 % of the weight still more preferably 0.1 to 10% of the weight 0.01 to 20% of the weight.

[0084] When content of carbon black of particle toner is less than 0.1 % of the weight, tinting strength as a toner is low, and since the necessity of using other colorant together since high image density is hard to be obtained is produced, it is not desirable. In exceeding 30 % of the weight, even if it uses an azo iron compound used by this invention, the dispersibility of carbon black does not become uniform enough, but it becomes easy to produce fogging and toner scattering.

[0085] When content of an azo iron compound of particle toner is less than 0.01 % of the weight, dispersion-liquid viscosity — quantity — ** — easy — when a dispersibility improved effect of carbon black is not fully demonstrated but exceeds 20 % of the weight, dispersion-liquid viscosity will fall conversely and a dispersibility improved effect of carbon black will fall.

[0086] As mentioned above, this invention persons have proper structure in the specific oil absorption range, their specific surface area is small, and it is that volatile matter content also uses little carbon black together with a specific azo iron complex compound, An electrification control characteristic at the time of charge-members passage of transfer toner found out obtaining a toner improved more.

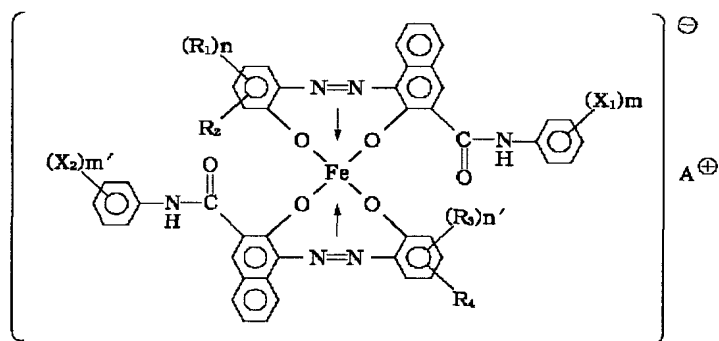
[0087] An obtained toner by applying to an image formation method of an one-ingredient contact development method Thus, abundance of particle toner of superfluous electrification quantity in a transfer residual toner. Or abundance of particle toner of electrification quantity with superfluous reverse polarity is able to remove a transfer residual toner from the photo conductor surface good by a cleaning process therefore few, and a quality picture can be formed.

[0088] An azo iron compound used by this invention has the structure shown with a following formula (1).

[0089]

[External Character 4]

一般式 (1)



[X₁ and X₂ among a formula A hydrogen atom, a low-grade alkyl group, The member chosen from the group who consists of a lower alkoxy group, a nitro group, and a halogen atom is shown, X₂ is the same as X₁, or differ and m and m' shows the integer of 1-3, R₁ and R₃ The alkyl group of a hydrogen atom, C₁ - C₁₈, The alkenyl group of C₂ - C₁₈, a sulfonamide group, The alkoxy group of a mesyl group, a sulfonic group, a carboxy ester group, a hydroxy group, C₁ - C₁₈, The member chosen from the group who consists of an acetyl amino group, a benzoyl amino group, and a halogen atom is shown, R₃ is the same as R₁, or differ, n and n' shows the integer of 1-3, and it shows R₂ and R₄, and a hydrogen atom or a NIROTO group A⁺, The cation ion chosen from the group who consists of ammonium ion, a hydrogen ion, sodium ion, potassium ion, and those mixed ions is shown.]

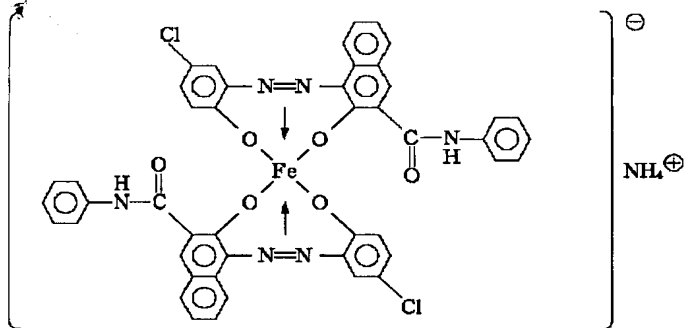
[0090] In this invention, the carbon numbers 1-6 are meant as "low-grade."

[0091] The following compounds are mentioned as a typical example of an azo iron complex compound of said general formula.

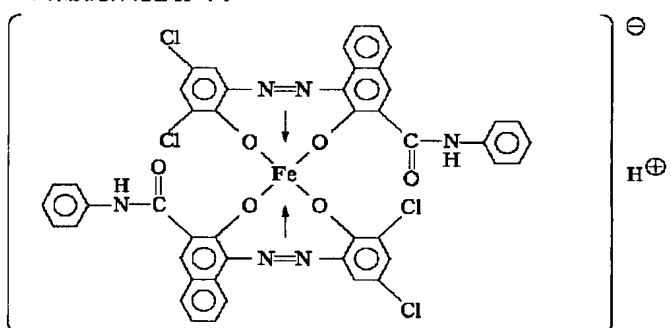
[0092]

[External Character 5]

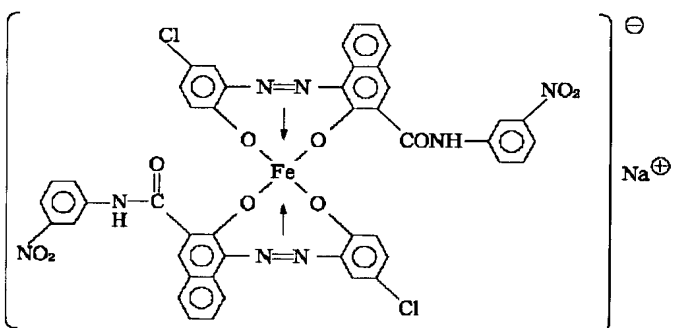
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



アゾ系鉄錯体化合物 (2)



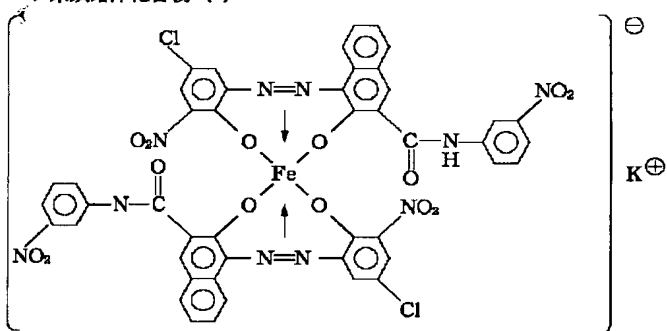
アゾ系鉄錯体化合物 (3)



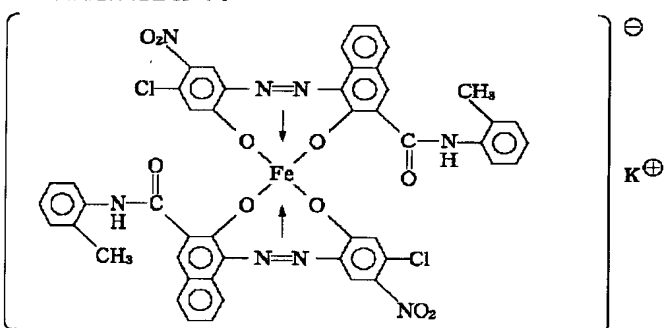
[0093]

[External Character 6]

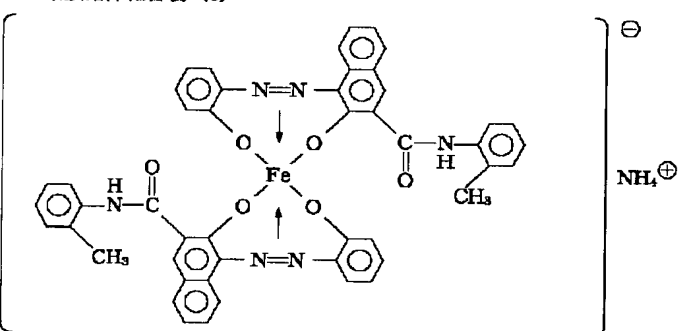
アゾ系鉄錯体化合物 (4)



アゾ系鉄錯体化合物 (5)



アゾ系鉄錯体化合物 (6)



[0094]The above-mentioned azo iron complex compound is used also as a negative charge controlling agent. This compound is compoundable by a publicly known method.

[0095]in this invention -- the shape of a toner -- many -- it is preferred that it is the shape near the globular form which improves the toner fusion on the toner support in the image output of several sheets and contamination on the surface of charge members from a viewpoint. Profile coefficient SF-1 and SF-2 which show the shape of a toner are preferred, and the value of SF-1 is $100 < SF-1 \leq 160$, And in order that it may raise transfer nature that $100 < SF-2 \leq 140$ is [the value of SF-2] at best still more preferred, and the value of SF-1 is $100 < SF-1 \leq 140$, and the value of SF-2 is $100 < SF-2 \leq 120$, maintaining development nature, it is preferred.

[0096]In this invention, SF-1 and SF-2 which show a profile coefficient Sample at random 100 not less than 2-micrometer toner images expanded by 1000 times using Hitachi FE-SEM (S-800), and the picture information for example, via an interface, For example, a value which analyzes by introducing into the Nicolet image analyzing device (Luzex III), and might be computed from a lower type is defined as profile coefficient SF-1 and SF-2.

[0097]

[External Character 7]

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(MXLNG shows the absolute maximum length of particles among a formula, PERI shows the boundary length of particles, and AREA shows the project area of particles.)

[0098]Profile coefficient SF-1 shows the degree of the roundness of particle toner, and profile coefficient SF-2 shows the degree of unevenness of particle toner.

[0099]If profile coefficient SF-1 of a toner exceeds 160, it separates from a globular form and an infinite form is

approached, and a toner will be easy to be crushed within a development counter, and it will be easy to change particle size distribution or to produce ground fogging and reversal fogging that electrification quantity distribution becomes broadcloth easily. If profile coefficient SF-2 of a toner exceeds 140, the decline in the transfer efficiency of the toner image at the time of the transfer to a transfer material from a photo conductor and the transfer middle omission of a character or a line image are caused, and it is not desirable.

[0100] As for particle toner, in order to develop negatives faithfully [minute latent image dots] for high-definition-izing, 3 micrometers - 9 micrometers of weight mean diameters are 4 micrometers - 8 micrometers preferably, and it is good that a coefficient of variation in number distribution is 25% or less preferably 35% or less. In particle toner below 3 micrometers, as for a weight mean diameter, there is much particle toner of a transfer residue on a photo conductor or an intermediate transfer body, and it causes uneven nonuniformity of a picture based on fogging and inferior transfer from decline in transfer efficiency further easily. When a weight mean diameter of particle toner exceeds 9 micrometers, weld with members, such as the photo conductor surface and an intermediate transfer material, breaks out easily. If a coefficient of variation in number distribution of particle toner exceeds 35%, the tendency will become strong further.

[0101] The coefficient of variation A in number distribution of particle toner is computed from a following formula.

[0102] Coefficient-of-variation = $[S/D_1] \times 100$ [S shows a standard deviation value in number distribution of particle toner among a formula, and D_1 shows number average particle diameters (micrometer) of particle toner.]

[0103] Mean particle diameter and particle size distribution of particle toner use a Coulter counter TA-II type or a coal tar multi-sizer (made by a coal tar company), Connecting interface (product made from department machine of day), and PC9801 personal computer (made by NEC) which outputs number distribution and volume distribution, an electrolysis solution prepares a NaCl aqueous solution 1% using the 1st class sodium chloride. For example, ISOTON R-II (made in coal tar scientific Japan) can be used. As a measuring method, 0.1-5 ml of surface-active agents (preferably alkylbenzene sulfonate) are added as a dispersing agent into said 100-150 ml of electrolytic water solutions, and also 2-20 mg of test portions are added. It computed volume distribution and number distribution by an electrolysis solution suspended in a sample having performed distributed processing for about 1 to 3 minutes with an ultrasonic dispersion machine, and having measured volume of a not less than 2-micrometer toner, and the number with said Coulter counter TA-II type, using a 100-micrometer aperture as an aperture. And it asked for a weight average particle size (D_4) of a volume reference searched for from volume distribution concerning this invention, and number average particle diameters (D_1) of a number standard searched for from number distribution.

[0104] In this invention, in order to raise the fixability of a toner, and offset-proof nature, it is preferred to add a release agent to particle toner.

[0105] A compound which has more preferably than 30-120 ** a subject endothermic maximum peak value (melting point) in a DSC curve measured as a release agent used for this invention based on ASTM D3418-8 in the range of 40-90 ** is preferred. Autoagglutination power of a release agent becomes it weak that a maximum peak value (melting point) of a wax is less than 30 **, high-temperature-offset-proof nature becomes weak as a result, and it is not desirable. If a maximum peak value (melting point) of a wax exceeds 120 **, it becomes high, it becomes difficult to make the fixed image surface smooth moderately, and fixing temperature is not preferred from a point of a mixed-colors nature fall.

[0106] When obtaining particle toner with a polymerization method, in order to perform a granulation and a polymerization in a drainage system medium, since a release agent mainly deposits in a granulation if an endothermic maximum peak value (melting point) is high, it is not desirable.

[0107] DSC-7 by PerkinElmer, Inc. is used for measurement of temperature (melting point) of a maximum peak value of a release agent, for example. Correction for temperature of a device primary detecting element uses the heat of fusion of indium about amendment of quantity of heat using the melting point of indium and zinc. A sample sets empty bread to contrast using aluminum bread-making, and measures by a heating rate of 10 ** / min from temperature of 20 ** to 180 **.

[0108] As a release agent, paraffin wax, a polyolefine wax, a polymethylene wax like the Fischer TOROPISSHU wax, Amide wax, higher fatty acid, higher-fatty-acid metal salt, long chain alkyl alcohol, ester wax, and these derivatives (for example, these graft compounds or a block compound) are mentioned. Since especially ester wax acts as a plasticizer of binding resin of a toner like a styrene acrylic copolymer at the time of heat fixing of a toner image, it is more preferred at a point which can improve fixability.

[0109] In this invention, give a core/shell structure to a toner and it is formed with a polymer compounded by polymerization in shell portions, By using for an image formation method of this invention a toner which constitutes a core part from a wax as a release agent, Since degradation of particle toner and contamination to an image forming device can be prevented, good electrostatic property is maintained, and it becomes possible to be able to form a toner image excellent in reappearance of a dot latent image over a long period of time. In order

that a wax may act efficiently at the time of heat pressing fixing, since low temperature fixability and high-temperature-offset-proof nature can be raised, it is desirable.

[0110]A toner as used in this invention which has a core/shell structure means a toner in the state where a shell part formed with a polymer compounded by polymerization of a polymerization nature monomer has covered the surface of a core part by a wax as a release agent.

[0111]In this invention, the core/shell structure of a toner can be checked by fault plane observation of particle toner.

[0112]As the concrete method of observing a fault plane of particle toner, After distributing particle toner enough in an epoxy resin of room-temperature-setting nature, it is made to harden for two days in 40 ** atmosphere, After using 43 osmium <8> oxide together by 43 ruthenium oxide and necessity and dyeing an obtained hardened material, a sample of a thin film integrated circuit is started using a microtome provided with a diamond gear tooth, and a fault gestalt of particle toner is observed using a transmission electron microscope (TEM). In order to attach contrast between materials using a difference of some degree of crystallinity between a wax and resin which constitutes a coat, it is preferred to use a 43 ruthenium-oxide staining technique. A typical example is shown in drawing 9.

[0113]As for content in particle toner of a release agent, in this invention, it is preferably preferred more preferably that it is 2 to 25 % of the weight two to 30% of the weight. As for an improvement of fixability [content / of a release agent], less than 2 % of the weight was insufficient, and when exceeding 30 % of the weight, also in manufacture by the polymerizing method, coalescence of particle toner occurred easily at the time of a granulation, and it was easy to generate a large thing of particle size distribution, and unsuitable to this invention.

[0114]In this invention, when manufacturing a toner which has a core/shell structure, in order [which a shell part depends on a wax as a release agent] to make core part intension form, especially a thing made for resin which constitutes a shell part to add polar resin further is preferred.

[0115]As polar resin used for this invention, styrene, a copolymer of acrylic acid (meta), a maleic acid copolymer and saturated polyester resin, and an epoxy resin are used preferably.

[0116]As for content of polar resin in particle toner, it is good preferably that it is 2 to 16 % of the weight (weight reference of particle toner) more preferably one to 20% of the weight.

[0117]When the addition effect is not fully revealed when content of polar resin is less than 1 % of the weight, and exceeding 20 % of the weight, the electrifying characteristic of a toner is affected in many cases, especially it is easy to cause a fall of the electrostatic property of a toner under a high-humidity/temperature environment, and is not desirable.

[0118]In this invention, an outermost shell resin layer may be further provided on the surface of a toner.

[0119]As for glass transition temperature of this outermost shell resin layer, it is preferred to be designed more than glass transition temperature of a coat resin layer for the further improvement in blocking resistance and that the bridge is constructed by grade which does not spoil fixability further. It is preferred that polar resin and a charge controlling agent contain in this outermost shell resin layer for improvement in electrostatic property.

[0120]Especially as a method of providing this outermost shell layer, although not limited, following methods are mentioned.

[0121]1. How to make it stick to polymerization particles and polymerize by accepting necessity after the second half of polymerization reaction, or end, and into the system of reaction, adding monomer which dissolved polar resin, charge controlling agent, and cross linking agent, and was distributed, and adding polymerization initiator.

[0122]2. How to add emulsion-polymerization particles or soap-free-polymerization particles which consist of monomer containing polar resin, charge controlling agent, and cross linking agent in the system of reaction if needed, and stick to polymerization particle surface with heat condensation and if needed.

[0123]3. How to stick mechanically to toner particle surface emulsion-polymerization particles or soap-free-polymerization particles which consist of monomer containing polar resin, charge controlling agent, and cross linking agent if needed by dry type.

[0124]By the polymerizing method for manufacturing particle toner by polymerizing a monomer composition which contains a wax and polar resin as a release agent with colorant and a polymerization nature monomer in a drainage system medium in this invention. In manufacturing a wax and particle toner which contains the reproductive function very much, Manufactured particle toner has the core/shell structure which has a core part by a wax, and a shell part constituted with a polymer and polar resin which were compounded by polymerization of a polymerization nature monomer, and serves as a gestalt to which polar resin is further located in an outermost shell resin layer of a shell part. Therefore, in the case of such particle toner of a gestalt. In the surface of carbon black used as colorant. Since a polar group exists, carbon black does not enter into a wax of non-polarity, Since it will be located in a shell part, and it is in a tendency for tinting strength to decline easily compared with particle toner of a gestalt which carbon black is distributing uniformly into particle toner and polar resin is located in an outermost shell layer of a shell part, Since a rate of carbon black of being located in a

surface part of particle toner decreases, compared with particle toner which does not contain polar resin, the frictional electrification nature of a toner is in a low tendency.

[0125]However, in this invention particle toner, From containing carbon black and a specific azo iron compound like ****. It is possible to control a fall of tinting strength of a toner according to a dispersibility improved effect of carbon black by an azo iron compound, and to control a fall of the frictional electrification nature of a toner by dispersibility improved effect of carbon black and the high electrification control effect of an azo iron compound.

[0126]In an image formation method of an one-ingredient contact development method of this invention, since a toner on toner support contacts on the surface of image support at the time of development, it is preferred to have the endurance of a toner and the weld-proof nature of a toner to the surface of toner support and the surface of image support.

[0127]Therefore, compared with a toner used for the two-ingredient development system which has an one-ingredient non-contact development system, a toner, and a career, it is required that a toner used for an one-ingredient contact development method should have a higher mechanical property.

[0128]A resinous principle of particle toner used for this invention, Have insoluble C ingredient and an ingredient meltable to THF in THF (tetrahydrofuran), and an ingredient meltable to THF, In molecular weight distribution measured by gel permeation chromatogram (GPC), it has with a molecular weight of less than 1 million A ingredient and with a molecular weights of 1 million or more B ingredient, and it is preferred that these A ingredient, B ingredient, and insoluble C ingredient fulfill a following condition.

[0129]An ingredient (equivalent to the above-mentioned A ingredient and B ingredient) meltable to THF of a resinous principle of particle toner concerning this invention, in molecular weight distribution of GPC — a number average molecular weight (M_n) — desirable — 9000–1 million — more preferably, It is 10000–500000, and a ratio (M_w/M_n) of weight average molecular weight (M_w) to a number average molecular weight (M_n) is preferred, and 5–500, and that it is 7–400 more preferably can attain various characteristics for which a toner is asked with sufficient balance.

[0130]Content (W_A) of (1) A ingredient preferably a resinous principle of these particle toner by a weight reference of a resinous principle 30 to 95 % of the weight, Are 50 to 90 % of the weight more preferably, and content (W_B) of (2) B ingredient zero to 20% of the weight preferably more preferably, Content (W_C) of (3) C ingredient preferably [are 1 to 20 % of the weight, and] 0 to 70 % of the weight, It is 1 to 70 % of the weight more preferably, and it can use preferably with an image formation method of this invention that a total content (W_B+W_C) of (4) B ingredient and C ingredient is 10 to 50 % of the weight more preferably five to 70% of the weight.

[0131]A resinous principle of particle toner used for this invention, In molecular weight distribution of GPC of an ingredient meltable to THF, the above-mentioned A ingredient (with a molecular weight of less than 1 million THF extractives) The molecular weights 3000–50,000, By having a main peak to a field of the molecular weights 5000–22000 more preferably, matching with an image forming device will become good, and is preferred. When a main peak is less than 3000 molecular weight, weld is produced in aggravation of the electrifying characteristic of a toner, or contacting parts with an image forming device, or it is easy to cause a fall of high-temperature-offset-proof nature or blocking resistance. When a main peak exceeds the molecular weight 50,000, a crack is produced in contacting parts with an image forming device, or it is easy to cause a remarkable fall of low temperature fixability.

[0132]In being in a tendency for low temperature fixability to fall when content (W_A) of A ingredient is less than 30 % of the weight and exceeding 95 % of the weight, matching nature with an image forming device gets worse, and it is easy to produce degradation of toner fusion or image quality.

[0133]If content (W_B) of B ingredient exceeds 20 % of the weight, although high-temperature-offset-proof nature will improve, since low temperature fixability falls, it is not desirable.

[0134]If there is more content (W_C) of C ingredient than 70 % of the weight, an obstacle is not produced in matching with an image forming device, or low temperature fixation becomes difficult and is not preferred. If B ingredient contains ten to 20% of the weight more preferably five to 20% of the weight even if there is no C ingredient, it is possible to maintain development nature and fixability. Conversely, C ingredient is preferred, and if contained ten to 70% of the weight more preferably, it is possible, even if there is no B ingredient to maintain development nature and fixability five to 70% of the weight.

[0135]A total content (W_B+W_C) of B ingredient and C ingredient is preferred, and it is good that it is 10 to 50 % of the weight more preferably five to 70% of the weight. When a total content (W_B+W_C) of B ingredient and C ingredient is less than 5 % of the weight, Since low temperature fixability falls in matching with the electrifying characteristic of a toner, high-temperature-offset-proof nature, and also an image forming device getting worse, being easy to cause weld of a toner, and degradation of image quality and exceeding 70 % of the weight, it is not desirable.

[0136] In this invention, a molecular weight and content (W_A , W_B , and W_C) of each resinous principle (A-C ingredient) in particle toner are measured and computed by the following methods.

[0137] Although C ingredient insoluble to THF shows a resinous principle which became insolubility to THF (tetrahydrofuran) of a resinous principle in particle toner in this invention and the content serves as a rule of thumb which shows a grade of bridge construction of a resin composition containing a bridge construction ingredient, The bridge may be constructed even if THF insoluble matter is 0 % of the weight. It is defined as content of C ingredient insoluble to THF with a value measured as follows.

[0138] First, content of an additive agent in particle toner, such as paints, etc. are beforehand measured by a publicly known method. Next, weighing of the developers [0.5-1.0g] constant rate is carried out (W_1g). Put into an extraction thimble (Toyo Roshi No.86R), and it applies to Soxhlet extractor, After evaporating a soluble component which extracted for 20 hours, using 100-200 ml of THF(s) as a solvent, and was extracted with a solvent, vacuum drying is carried out at 100 ** for several hours, and weighing of the amount of THF soluble resin components is carried out (W_2g). And in weight of an ingredient meltable to THF among additive agents, such as paints included in this developer constant rate, if weight of an ingredient insoluble to W_3g and THF is set to W_4g , according to the following formulas, THF insoluble matter (said C ingredient) in a resinous principle will be computed.

[0139]

[External Character 8]

$$\text{THF 不溶分 (重量\%)} = \frac{(W_1 - W_2 - W_4)}{(W_1 - W_3 - W_4)} \times 100$$

[0140] The main peak position of with a molecular weight [in the molecular weight distribution of GPC of an ingredient meltable to THF on the other hand] of less than 1 million A ingredient, content (W_A), and the content of 1 million or more B ingredients (W_B), A (resinous principle weight reference) is searched for from the acquired molecular weight distribution, using the THF soluble resin component obtained on the occasion of the above-mentioned Soxhlet extraction as a measuring sample of GPC. By Kami who assumed that it was equal to weight %, area % of a with a molecular weight of less than 1 million field (A ingredient) and a with a molecular weights of 1 million or more field (B ingredient) is converted into the weight reference of a resinous principle, and asks for weight % (W_A and W_B) of A ingredient and B ingredient.

[0141] In this invention, it adds to binding resin and a wax component is included in a resinous principle.

[0142] In this invention, the molecular weight distribution of the resinous principle in particle toner is measured on the following conditions by GPC (gel PAMIESHON chromatography). Data use what was filtered with the solvent resistance membrane filter (the diameter of pore: 0.3 micrometer), after distributing / dissolving a solvent beforehand.

[0143]

Device: GPC-150C (made by Waters)

column: -- 7 ream temperature [of KF 801-7 (made by Shodex)]: -- 40 ** solvent: -- THF rate-of-flow: -- 1.0 ml/min sample: -- 0.1 ml of samples of 0.05 to 0.6 % of the weight of concentration are poured in [0144] It measures on condition of above and a molecular weight calibration curve created by a monodisperse polystyrene standard sample is used in molecular weight calculation of a sample.

[0145] As binding resin of a toner used for this invention, a styrene (meta) acrylic copolymer, polyester resin, an epoxy resin, and a styrene butadiene copolymer which are generally used can be used. In a method of obtaining particle toner, those monomers are preferably used by the polymerizing method. concrete -- styrene and o (m-) p -- Methylstyrene, m. Styrene monomer; like (p-)ethylstyrene. (Meta) Methyl acrylate, (Meta) Ethyl acrylate, (Meta) Acrylic acid propyl, (Meta) Butyl acrylate, (Meta) Acrylic acid octyl, (Meta) Acrylic acid dodecyl, (Meta) Acrylic acid stearyl, (Meta) Acrylic acid behenyl, (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, (Meta) An acrylic ester system monomer like acrylic acid dimethylaminoethyl and diethylaminoethyl acrylate (meta) (meta); an ene system monomer like butadiene, isoprene, a cyclohexene, acrylonitrile (meta), and acrylic acid amide is used preferably. as for these monomers, theoretical glass transition temperature (T_g) of a statement shows 40-75 ** to 2nd edition of polymer handbook-P139 - 192 (made by JohnWiley&Sons) -- as -- a monomer -- independent -- or it mixes suitably and is used. When theoretical glass transition temperature is less than 40 **, a problem arises from a field of the preservation stability of a toner, or the durable stability of a developer, and when exceeding 75 **, a rise of an established point is brought about.

[0146] In this invention, since it reaches in order to make the above-mentioned THF insoluble matter generate, or a with a molecular weights of 1 million or more ingredient is generated, it is preferred to use a cross linking agent at the time of composition of binding resin.

[0147] As a cross linking agent used for a toner of this invention, As a cross linking agent of two organic

functionis, divinylbenzene, bis(4-acryloxy polyethoxyphenyl)propane, Ethylene glycol diacrylate, 1,3-butylene-glycol diacrylate, 1,4-butanediol diacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, neopentyl glycol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, triethylene glycol diacrylate, Each diacrylate of tetraethylene-glycol-diacrylate and polyethylene-glycol #200, #400, and #600, What changed dipropylene glycol diacrylate, polypropylene-glycol diacrylate, polyester type diacrylate (MANDA Nippon Kayaku), and the above-mentioned diacrylate to methacrylate is mentioned.

[0148]As a cross linking agent of many organic functions, penta ERIS RITORUTORI acrylate, trimethylol triacrylate, Trimethylolpropane triacrylate, tetramethylolmethane tetraacrylate, Oligoester acrylate and its methacrylate, 2,2-bis(4-meta-KURIROKISHI, polyethoxyphenyl)propane, diallyl phthalate, triaryl cyanurate, triallyl isocyanurate, and triallyl trimellitate are mentioned.

[0149]As for these cross linking agents, it is good that it is 0.1 to 5 weight section more preferably 0.05 to 10 weight section to other vinyl system monomer 100 weight sections.

[0150]When the amount of cross linking agent used is less than 0.05 weight sections, When crosslinking reaction of binding resin is not fully performed but exceeds ten weight sections, crosslinking reaction of binding resin advances too much, and it becomes difficult for all to control content of THF insoluble matter of particle toner to 5 to 70% of the weight of within the limits.

[0151]Although an azo iron complex compound used for this invention also has a function as a charge controlling agent, it may use another charge controlling agent together. Although a publicly known thing can be used as another charge controlling agent, a charge controlling agent which is stabilized and can maintain electrification quantity with it is preferred. [quick and electrification speed and] [constant] When manufacturing particle toner with a polymerization method in this invention, especially a charge controlling agent that does not have polymerization inhibition nature and does not have a meltable ghost to a drainage system is preferred.

[0152]As a concrete compound of another charge controlling agent, as a negative system, salicylic acid, A polymers type compound, a boron compound, a urea compound, a silicon compound, and a curry KUSUA lane which have naphthoic acid, Daika Lebon acid or metallic compounds of the derivative, an azo pigment or metallic compounds of the derivative, sulfonic acid, and carboxylic acid in a side chain can be used. A polymers type compound, a guanidine compound, and an imidazole compound which have Nigrosine, a triphenylmethane series compound, quarternary ammonium salt, and this quarternary ammonium salt in a side chain as a HOJI system are used preferably.

[0153]Another charge controlling agent is good to contain in 0.5 to 5 weight section, and particle toner to binding resin 100 weight section more preferably [it is desirable and] than 0.2 to 10 weight section. However, in this invention, addition of another charge controlling agent is not indispensable, and when a nonmagnetic-ingredient braid coating developing method is used, another charge controlling agent does not necessarily need to be included in a toner by using positively frictional electrification with a blade member or a sleeve member.

[0154]In manufacturing particle toner with a polymerization method by this invention, As a polymerization initiator, for example 2 and 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis isobutyronitrile, 1,1'-azobis (cyclohexane-1-carbonitrile), 2,2'-azobis 4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile, An azo polymerization initiator like azobis SUIISO butyronitrile; Benzoyl peroxide, A peroxide system polymerization initiator like methyl-ethyl-ketoneperoxide, diisopropylperoxy carbonate, cumene hydroperoxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and lauroyl peroxide is used.

[0155]Generally it is added 0.5 to 20% of the weight to a monomer, and an addition of this polymerization initiator is used, although it changes with target degrees of polymerization. although a kind of initiator changes a little with polymerization methods, it is independent to reference in 10 hour half life period temperature — or it is mixed and used.

[0156]Since a degree of polymerization is controlled, it is also possible to add further and to use publicly known cross linking agent, chain transfer agent, and polymerization inhibitor.

[0157]In using suspension polymerization as the toner production method concerning this invention, As a dispersing agent to be used, as for example, an inorganic system oxide Tricalcium phosphate, Magnesium phosphate, aluminium phosphate, zinc phosphate, calcium carbonate, magnesium carbonate, calcium hydroxide, magnesium hydroxide, aluminium hydroxide, metasilicic acid calcium, Calcium sulfate, barium sulfate, bentonite, silica, alumina, a magnetic body, and a ferrite are mentioned. an organic system compound — carrying out — for example, they are used by sodium salt of polyvinyl alcohol, gelatin, methyl cellulose, methyl hydroxypropylcellulose, ethyl cellulose, and carboxymethyl cellulose, and starch, distributing aqueous phase. As for these dispersing agents, it is preferred to carry out 0.2-10.0 weight-section use to polymerization nature monomer 100 weight section.

[0158]Although a commercial thing may be used for these dispersing agents as it is, in order to obtain a particulate material with a fine uniform particle size, in carrier fluid, under high-speed churning, they can make this inorganic compound able to generate and can also be used. For example, in the case of tricalcium phosphate, a desirable dispersing agent can be obtained to a suspension polymerization method by mixing sodium

phosphate solution and a calcium chloride aqueous solution under high-speed churning. A surface-active agent of 0.001 to 0.1 weight section may be used together for minuteness making of these dispersing agents. A surface-active agent of commercial Nonion, an anion, and a cation form can specifically be used. For example, sodium dodecyl sulfate, sodium tetradecyl sulfate, pentadecylsodium sulfate, octylsodium sulfate, sodium oleate, lauryl acid sodium, potassium stearate, and oleic acid calcium are used preferably.

[0159]When using a polymerization method for a toner production method concerning this invention, it is possible to manufacture a toner concretely with a manufacturing method like the following.

[0160]A charge controlling agent, a polymerization initiator, and other additive agents are added carbon black and an azo iron compound, and also if needed into a polymerization nature monomer, with the mixed device like a homogenizer or an ultrasonic dispersion machine, you make it dissolve or distribute uniformly, and a polymerization nature monomer composition is prepared. The usual agitator, a homomixer, or a mixed device like a homogenizer is made to distribute this prepared polymerization nature monomer composition in aqueous phase containing dispersion stabilizer. An agitating speed and time are adjusted and corned so that a drop which consists of a polymerization nature monomer composition preferably may have the size of desired particle toner. What is necessary is just to perform after that churning which is a grade by which a particle state is maintained and sedimentation of particles is prevented by operation of dispersion stabilizer. Not less than 40 ** of polymerization temperature generally polymerizes by setting it as temperature of 50-90 **. Temperature up may be carried out in the second half of a polymerization reaction, and in order to remove an unreacted polymerization nature monomer and a by-product further for the purpose of durability enhancement in an image formation method using a toner of this invention, a drainage system medium may be distilled off in part after an end of the second half of a polymerization reaction, or a polymerization reaction. Generated particle toner is washed after an end of a polymerization reaction, and filtration recovers and it dries. In a suspension polymerization method, it is preferred to usually use 300 to water 3000 weight section as carrier fluid to monomer system 100 weight section.

[0161]In this invention, in order to raise the dispersibility of carbon black in inside of particle toner as mentioned above, a polymerization nature monomer composition is prepared through a masterbatch process.

[0162]To the 1st polymerization nature monomer 100 weight section, preferably specifically Four to 40 weight section, More preferably carbon black of five to 25 weight section, and by mixing an azo iron compound of 0.5 to 3 weight section more preferably 0.2 to 5 weight section, and making it distribute, Since carbon black is dramatically made into high concentration to a polymerization nature monomer and it can mix, viscosity of dispersion liquid can increase and a share at the time of mixing can fully raise the dispersibility of carbon black by leaps and bounds in combination with a dispersion effect by an azo iron compound from this thing.

[0163]When a mixed amount of carbon black is less than four weight sections, even if it uses an azo iron compound, viscosity of dispersion liquid is small, and it is hard to attain sufficient distribution. On the other hand, in exceeding 40 weight sections, viscosity of dispersion liquid is controlled and distribution becomes uneven easily as a result in *****.

[0164]An effect which raises viscosity of dispersion liquid when a mixed amount of an azo iron compound is less than 0.2 weight sections is insufficient, on the other hand, in exceeding five weight sections, viscosity falls conversely again and distribution becomes uneven easily.

[0165]As for viscosity of dispersion liquid (masterbatch) which contain a wax component and/or a charge controlling agent this 1st polymerization nature monomer, carbon black and an azo iron compound, and if needed, it is preferably good a 100-2000-cm voice and that it is a 150-1600-cm voice more preferably.

[0166]When viscosity of these dispersion liquid is less than 100 centipoises, viscosity is too low, and a share of distribution does not start, but uniform dispersion of carbon black becomes difficult. On the other hand, eccentric nature from a manufacturing installation gets worse, and a fall of productivity is caused at the same time ** and viscosity are too high and it becomes difficult to maintain a uniform dispersion state, when exceeding 2000-cm Boies. These dispersion liquid are mixed with the 2nd polymerization nature monomer and a polymer which contains a polar wax component and organic-functions term if needed further, a charge controlling agent, a polymerization initiator, and other additive agents, and a polymerization nature monomer composition is prepared.

[0167]A uniform dispersibility point to the 2nd polymerization nature monomer of a masterbatch ingredient may be sufficient as a mixed amount of the 2nd [to this dispersion-liquid 100 weight section] polymerization nature monomer being 30 to 70 weight section more preferably 20 to 100 weight section.

[0168]When taking time to distribute uniformly when a mixed amount of this 2nd polymerization nature monomer is less than 20 weight sections, and exceeding 100 weight sections, it becomes easy to produce re-condensation of carbon black, etc., and uniform dispersion will take time too.

[0169]Tinting strength of a toner and a point of electrification stabilization of a toner may be sufficient as a content ratio of carbon black to weight of a polymerization nature monomer composition in inside of this polymerization nature monomer composition being 3 to 15 % of the weight more preferably one to 20% of the

weight.

[0170] Especially when it becomes difficult to attain high image density when a content ratio of carbon black in a polymerization nature monomer composition is less than 1 % of the weight and it exceeds 20 % of the weight, electrification of a toner under highly humid becomes low easily.

[0171] A point where it maintains dispersion-liquid viscosity to a proper state that it is 0.2 to 2.0 % of the weight more preferably, and it raises the uniform dispersibility of carbon black 0.1 to 3.0% of the weight preferably may be sufficient as a content ratio of an azo iron compound to weight of a polymerization nature monomer composition in inside of this polymerization nature monomer composition.

[0172] When a content ratio of an azo iron compound in inside of a polymerization nature monomer composition is less than 0.1 % of the weight, When a dispersibility improved effect of carbon black is not demonstrated but it exceeds 3.0 % of the weight, without dispersion-liquid viscosity going up, dispersion-liquid viscosity will fall conversely and a dispersibility improved effect of carbon black will disappear too.

[0173] In this invention, give moderate mobility and electrostatic property to particle toner by covering a toner particle surface with an external additive, and. It is desirable to take composition to ***** which can ease stress from contact-carrying members, such as improvement in cleaning nature and photo conductor charge members, and it is good that external additive coverage of a toner surface is 10 to 99% still more preferably 5 to 99% preferably. By furthermore having a non-subtlety granular material as an external additive in a toner particle surface, improvement in transfer efficiency and a transfer middle omission of a character or a line image are improved.

[0174] External additive coverage of a toner particle surface sampled 100 pieces for 100 toner images at random using Hitachi FE-SEM (S-800), and the picture information was introduced into the Nicolet image analyzing device (Luzex3) via an interface, it analyzed and was computed.

[0175] It is preferred that it is 1/10 or less mean particle diameter of a weight mean diameter of a point of endurance when it adds to a toner to particle toner as an external additive used for this invention. Mean particle diameter of this additive agent means that mean particle diameter for which it asked by surface observation of particle toner in an electron microscope.

[0176] as an external additive — a metallic oxide (an aluminum oxide, titanium oxide, strontium titanate, cerium oxide, and magnesium oxide.) Chrome oxide, tin oxide and a zinc oxide, a nitride (silicon nitride, carbide (silicon carbide), metal salt (calcium sulfate, barium sulfate, and calcium carbonate), fatty acid metal salt (zinc stearate and calcium stearate), carbon black, and silica are mentioned.) these external additives receive particle toner 100 weight section — desirable — ***** for 0.01 – 10 weight sections — more — desirable — ***** for 0.05 – 5 weight sections. These external additives may be used independently or may be used together. [two or more] What performed hydrophobing processing is more preferred.

[0177] As for especially at least one sort, as a non-subtlety granular material used for this invention, it is preferred that they are silica, alumina, a titania, or the particles that are chosen from the multiple oxides because of electrifying stability, development nature, mobility, and improvement in preservability. It is more preferred that it is silica. For example, it is [silica / this] usable in both dry process silica called what is called a dry method or fumed silica generated by vapor-phase oxidation of a silicon halogenide or an alkoxide, and so-called wet process silica manufactured from alkoxide water glass. The dry process silica with few manufacture remnants like Na_2O and SO_3^{2-} with few [and] silanol groups in an inside of the surface and silica pulverized coal is more preferred. In dry process silica, by using other metal halogenated compounds like an aluminium chloride and a titanium chloride with a silicon halogenated compound in a manufacturing process, it is also possible to obtain compound pulverized coal of silica and other metallic oxides, and they are also included.

[0178] In more than $30\text{-m}^2/\text{g}$, specific surface area by nitrogen absorption which measured a non-subtlety granular material used for this invention with a BET adsorption method gives a result with a good thing of the range of $50\text{-}400\text{-m}^2/\text{g}$ especially. A non-subtlety granular material is good to use it up to 3.0 weight sections 0.5 to 5 weight section 0.1 to 8 weight section exceeding 1.0 weight sections to particle toner 100 weight section still more preferably preferably. A non-subtlety granular material used for this invention for the purpose, such as hydrophobing and electrostatic property control, if needed A silicone varnish, It is also possible for it to be independent, or to use together a processing agent like various denaturation silicone varnishes, silicone oil, various modified silicone oil, a silane coupling agent, a silane coupling agent that has an organic-functions term, other organosilicon compounds, and an organic titanium compound, and to be processed.

[0179] As for a non-subtlety granular material, in order to maintain high electrification quantity and to attain a low amount of consumption and a high transfer rate, being processed by silicone oil at least is still more preferred.

[0180] It is also one of the desirable gestalten to add near particles further spherically [inorganic matter with a primary particle diameter of not less than (specific surface area / Preferably /. less than $30\text{ m}^2/\text{g}$) 50 nm or organicity] a sake [on transfer nature and/or a cleaning disposition]. As particles near in the shape of [this] a

ball, spherical silica particles, spherical polymethylsilsequioxane particles, and spherical resin particles are used preferably, for example.

[0181]An additive agent of further others in within the limits which does not have a substantial adverse effect on a toner used for this invention, For example, Teflon powder, zinc stearate powder, lubricant powder like polyvinylidene fluoride powder; Acid value cerium powder, Abrasive soap; for example, acid value titanium powder, like silicon carbide powder and strontium titanate powder, A fluid grant agent like an acid value aluminium powder; organic-particulates; and inorganic particle; of electro-conductivity applying agent; reverse polarity like caking inhibitor; for example, carbon black powder, zinc oxide powder, and the end of acid value tin powder can also be used in small quantities as a development disposition top agent.

[0182]In order to produce particle toner used for this invention, Besides the polymerizing method mentioned above, for example Binding resin, an azo iron complex compound, After making carbon black and a release agent distribute uniformly using a pressurized kneader, an extruder, or a media dispersion machine, Mechanical or after making it collide with a target by jet mind flowing down and making desired toner particle diameter pulverizing-ize, A classification process. Pass and particle size distribution. How to atomize a molten mixture in the air using a disk or many hydraulic nozzles given in manufacturing method; JP,56-13945,B of a toner what is called by a grinding method which is made to make it sharp and is toner-ized, and to obtain a spherical toner; to a polymerization nature monomer, a meltable and obtained polymer an insoluble organic solvent. Emulsion polymerization process; represented by soap-free-polymerization method which carries out direct polymerization under distributed polymerization method; which uses and generates a toner directly by the polymerization of a polymerization nature monomer, or water-soluble polarity polymerization initiator existence, and generates a toner is mentioned.

[0183]As for this invention, it is preferred to give a mold-release characteristic to the photo conductor surface, and, as for an angle of contact over water on the surface of a photo conductor, it is preferred that it is 85 degrees or more. An angle of contact over water on the surface of a photo conductor is 90 degrees or more more preferably.

[0184]Having an angle of contact with the high photo conductor surface shows a thing with the high photo conductor surface to do for a mold-release characteristic owner, and by this effect, it can decrease a toner amount of a transfer residue complementary remarkably, can reduce load in a cleaning process substantially, and can prevent generating of cleaning defect more certainly.

[0185]A toner amount of a transfer residue complementary can be remarkably decreased by having a mold-release characteristic with the high photo conductor surface, There is almost no protection from light by a transfer residual toner, and a negative ghost image can be prevented intrinsically, and recovering efficiency in a developing area of a transfer residual toner also improves at the time of development, and a positive ghost image is prevented.

[0186]Here, a generating mechanism of a ghost image is explained.

[0187]That especially protection from light by a transfer residual toner poses a problem, When repeated use of the photo conductor surface is carried out to a transfer material of one sheet (i.e., when length for a photo conductor round is shorter than the direction-of-movement length of a transfer material), in order that a transfer residual toner may carry out electrification, exposure, and development in the state of existing on a photo conductor, Since potential in a photo conductor surface part in which a transfer residual toner exists has not fallen enough and development contrast becomes insufficient, about reversal development, it appears on a picture as NEGAGOSUTO whose concentration is lower than the circumference.

[0188]On the other hand, if a cleaning effect of a transfer residual toner is insufficient at the time of development, on the photo conductor surface where a transfer residual toner exists, since a toner is developed, concentration will be higher than the circumference, and POJIGOSUTO will occur.

[0189]With composition of this invention, a ghost image of the above-mentioned explanation can be prevented intrinsically.

[0190]In an image formation method of this invention, when the photo conductor surface is constituted considering a macromolecular binding agent as a subject, it is effective. For example, when providing a protective film which made resin a subject on an inorganic photo conductor like (i) selenium and AMORUFA cis- silicon, as a charge transport layer of a; (ii) functional discrete type organic photoreceptor, When it has a surface layer which has charge transport material and resin; the above protective layers may be provided on it at a (iii) pan. ** which uses a low thing of surface energy for the resin itself which constitutes ** film as a means to give a mold-release characteristic to such a surface layer and which adds an additive agent which gives ** water-repellency ** lipophilic property — ** which makes powder state material which has a high mold-release characteristic, and is distributed is mentioned. ** If it carries out, attain by introducing a fluoride content group and a silicone content group into structure of resin. ** What is necessary is just to add a surface-active agent as an additive agent, if it carries out. ** If it carries out, using a compound containing a fluorine atom like poly ethylene tetrafluoride, polyvinylidene fluoride, and fluoridation carbon is mentioned.

[0191]An angle of contact over water on the surface of a photo conductor can be made into 85 degrees or more by these means. It is easy to produce degradation of a toner according [an angle of contact over water on the surface of a photo conductor] to durability at less than 85 degrees, and toner support.

[0192]Also especially in this, fluorine-containing resin like poly ethylene tetrafluoride or polyvinylidene fluoride is preferred. In this invention, when fluorine-containing resin is used as a mold-release characteristic granular material as a granular material of **, distribution to the outermost superficial layer is preferred.

[0193]What is necessary is just to make the outermost superficial layer distribute this granular material, if it is the organic photoreceptor which provides a layer which distributed this granular material in binder resin in the photo conductor outermost surface, or is constituted considering resin as a subject from the first in order to make the surface contain these granular materials, even if it does not newly provide a surface layer.

[0194]As for an addition to a surface layer of this granular material, 1 to 60 % of the weight and further 2 to 50 % of the weight are preferred to surface-layer gross weight. If less than 1 % of the weight, a toner of a transfer residue complementary will not fully decrease, cleaning efficiency of a transfer residual toner is not enough, either, and its ghost preventive effect is insufficient, and it is not desirable, in order that membranous intensity falls, or incident light quantity to a photo conductor may fall remarkably and may carry out slack, if it exceeds 60 % of the weight. About particle diameter of this granular material, 0.5 micrometer or less is preferably desirable 1 micrometer or less from a field of image quality. If larger than 1 micrometer, a piece of a line will worsen by dispersion of incident light, and practical use will not be borne.

[0195]Especially in the case of a contact electrification method an electrifying means makes charge members contact a photo conductor, this invention is effective. That is, if there is much remaining toner after cleaning, it will adhere to a direct electrification member which is a post process, and will cause poor electrification. Therefore, it is necessary to make it hard for there to be less quantity of remaining toner and to adhere compared with corona discharge to which an electrifying means does not touch a photo conductor.

[0196]One of the desirable aspects of a photo conductor used for this invention is explained below.

[0197]As a conductive base, Metal like aluminum or stainless steel; a barrel cylinder and a film of plastic; which has paper or a plastic; conductive polymer which a plastic; conductive particle which has a coated layer by aluminum alloy or an indium oxide tin oxide alloy was made to **** are used.

[0198]On these conductive bases, an under-coating layer may be provided for the purpose of covering of a defect, electric charge injectional improvement from a base, and protection to an electrical breakdown of a photosensitive layer on adhesive improvement in a photosensitive layer, coating nature improvement, protection of a base, and a base.

[0199]An under-coating layer Polyvinyl alcohol, Polly N-vinylimidazole, Polyethylene oxide, ethyl cellulose, methyl cellulose, a nitrocellulose, It is formed with material of an ethylene-acrylic acid copolymer, a polyvinyl butyral, phenol resin, casein, polyamide, copolyamide, glue, gelatin, polyurethane, or an aluminum oxide. As for thickness of an under-coating layer, 0.1-3 micrometers 0.1-10-micrometer are usually preferably good.

[0200]A charge generating layer Azo pigment, phthalocyanine pigment, indigo system paints, It distributes, and coating of the charge generating material of mineral matter like perylene system paints, polycyclic quinone system paints, SIKUWARIRIUMU coloring matter, pyrylium salt, thio pyrylium salt, triphenylmethane dye or selenium, or amorphous silicon is carried out to a suitable binder, or it is formed in it by vacuum evaporation. It is desirable when phthalocyanine pigment adjusts photo conductor sensitivity to sensitivity which suits this invention especially. It can choose from wide range bending resin as a binder, for example, polycarbonate resin, polyester resin, polyvinyl butyral resin, polystyrene resin, an acrylic resin, methacrylic resin, phenol resin, silicone resin, an epoxy resin, and vinyl acetate resin are mentioned. As for quantity of a binder contained in a charge generating layer, it is preferably good that it is 0 to 40 % of the weight 80 or less % of the weight. As for especially thickness of a charge generating layer, 0.05-2 micrometers is preferred 5 micrometers or less.

[0201]A charge transport layer receives an electric charge career from a charge generating layer under existence of an electric field, and has the function to convey this. A charge transport layer is formed by dissolving and carrying out coating of the charge transport material into a solvent with binding resin if needed, and the thickness is generally 5-40 micrometers. As a charge transport layer substance, to a main chain or a side chain, biphenylene, anthracene, A polynuclear aromatic compound like pyrene and phenanthrene; nitrogen ring type compound; hydrazone compound; styryl compound; selenium; selenium tellurium; amorphous silicon; sulfuration KADONIUMU like Indore, carbazole, oxadiazole, and pyrazoline is mentioned.

[0202]As binding resin into which these charge transport material is made to disassemble, Polycarbonate resin, polyester resin, polymethacrylic acid ester, polystyrene resin, an acrylic resin, and resin like polyamide resin; organic photoconductivity polymer like poly-N-vinylcarbazole and polyvinyl anthracene is mentioned.

[0203]A protective layer may be provided as a surface layer. As resin of a protective layer, a hardening agent of polyester, polycarbonate, an acrylic resin, an epoxy resin, phenol resin, or these resin is independent, or is put together two or more sorts, and is used.

[0204]A conductive particle may be distributed in resin of a protective layer. Metal or a metallic oxide is

mentioned as an example of a conductive particle. Preferably, there is an ultrafine particle of a zinc oxide, titanium oxide, tin oxide, antimony oxide, indium oxide, bismuth oxide, tin-oxide tunic titanium oxide, tin tunic indium oxide, antimony tunic tin oxide, or zirconium oxide. These may be used independently, or may mix and use two or more sorts. When making a protective layer distribute particles generally, in order to prevent dispersion of incident light by a particulate material, it is required for the particle diameter of particles to be smaller than wavelength of incident light, and it is preferred that it is 0.5 micrometer or less as conductivity distributed by protective layer and particle diameter of an insulating particle. As for content in inside of a protective layer, 2 to 90 % of the weight is preferred to protective layer gross weight, and its 5 to 80 % of the weight is more preferred. As for thickness of a protective layer, 0.1–10 micrometers is preferred, and its 1–7 micrometers are more preferred.

[0205]Coating of a surface layer can be performed by spray coating, beam-coating or osmosis (dipping) coating a resin dispersant.

[0206]As conditions for a developing process of being used for this invention, I hear that a toner layer and the photo conductor surface on toner support touch, and it is.

[0207]In the case of an one-ingredient developer, a method of contacting a toner layer which coated and formed a toner in the elastic roller surface on the photo conductor surface is also used, using an elastic roller as toner support. At this time, toners may be magnetic or nonmagnetic any and it becomes important that the photo conductor surface touches a toner layer. Although toner support touches the photo conductor surface substantially, this means that this toner support touches the photo conductor surface, when a toner layer is removed from toner support. In order to acquire a picture without an edge effect via a toner layer by an electric field committed between elastic rollers which counter the photo conductor surface and the photo conductor surface at this time, the elastic roller surface or the neighborhood of the surface has potential, and there is the necessity of having an electric field between the photo conductor surface and the toner support surface. For this reason, a method of maintaining an electric field or providing an insulating layer of a thin layer in a surface layer of a conductive roller can also be used, rheostatic control of the India rubber of an elastic roller being carried out to a middle resistance field, and preventing a flow with the photo conductor surface. Composition which provided a conductive layer in the inner surface side which does not counter the photo conductor surface of a conductive resin sleeve which covered with an insulating material the outside surface side which counters the photo conductor surface of a conductive roller, or an insulating sleeve is also possible. Composition which made a photo conductor flexible like a belt using a rigid body roller as toner support is also possible. As electrical resistance of a developing roller as toner support, the range of $10^2 - 10^9 \Omega$ is preferred.

[0208]Electrical resistance of a developing roller is measured by the following methods. That is, the developing roller 101 is made to contact the aluminum roller 102 16 mm in diameter by the contact load 4.9N (500g), as shown in drawing 9, and this aluminum roller 102 is rotated by 2rps. Next, direct current voltage of $V_1=400V$ is impressed to the developing roller 101.

[0209]Electrical resistance of the developing roller 101 is computed by measuring voltage V_2 of the both ends and computing a current value, arranging the variable resistor R and adjusting resistance of this variable resistor R to the ground side according to the developing roller 101.

[0210]It may be rotating in the move direction and the direction of the photo conductor surface, and a developing roller surface which supports the toner when an one-ingredient contact development method is used may be rotating to an opposite direction. When the rotation is the direction, it is desirable that it is quicker than 100% to peripheral speed of a photo conductor at a peripheral-speed ratio. Imaging quality is bad in it being 100% or less. The more a peripheral-speed ratio increases, the more, there is much quantity of a toner supplied to a development part, desorption frequency of a toner increases to a latent image, an unnecessary portion fails to be scratched and a picture faithful to a latent image is acquired by repetition of being given to a required portion. Specifically, it is preferred that movement speed of the toner support surface is the speed of 1.05 to 3.0 times of this to movement speed on the surface of a photo conductor.

[0211]Hereafter, a transfer process applicable to an image formation method of this invention is explained concretely.

[0212]In a transfer process, it is preferred to use a contact transfer system which carries out electrostatic image transfer of the toner image to a transfer material, making a transfer means contact the photo conductor surface via a transfer material. It is good that it is more than a linear pressure of 2.9Ns (3g/(cm))/m preferably as contact pressure to the photo conductor surface of a transfer means, and it is good that it is 9.8 – 490 N/m (10–500g/(cm)) more preferably. Since generating of a conveyance gap of a transfer material and inferior transfer takes place that a linear pressure as contact pressure is less than 2.9 N/m (3 g/cm) easily, it is not desirable. When contact pressure is too high, degradation of the photo conductor surface and adhesion of a toner are caused, and it comes to produce toner fusion on the surface of a photo conductor as a result.

[0213]As a transfer means in a contact transfer process, a device which has a transfer roller or a transfer belt is used. A transfer roller has a conductive elastic layer which covers rodding and rodding at least, and a conductive

elastic layer is made from urethane which distributed a conductive particle like carbon, or an elastic body about volume resistance 10^6 like EPDM - 10^{10} ohm-cm.

[0214]In an image forming device of as [whose surface of a photo conductor is an organic compound], this invention is used especially effectively. That is, when an organic compound forms a surface layer of a photo conductor, since the adhesive property with binding resin contained in particle toner is higher than other photo conductors which used an inorganic material, it has the technical technical problem that it is in a tendency for transfer nature to fall more. Therefore, an effect by high transfer nature by a toner used by this invention becomes more remarkable.

[0215]As surface material of a photo conductor concerning this invention, although silicone resin, a vinylidene chloride, ethylene-VCM/PVC, styrene acrylonitrile, styrene-methylmethacrylate, styrene, polyethylene terephthalate, polycarbonate, etc. are mentioned, for example, It is not limited to these and a copolymer, a blended body, etc. between other monomers or the above-mentioned binding resin can be used.

[0216]In this invention, a diameter is especially used effectively to an image forming device which has a drum-like photo conductor of a byway of 50 mm or less. That is, it is for concentration of a pressure in a contact part of a contact-carrying member in the same linear pressure to take place easily in the case of a photo conductor drum of a byway. Although it is thought that a belt photo conductor also has the same phenomenon, curvature radius of this invention in a contact part is effective also to an image forming device which used a photo conductor belt of 25 mm or less.

[0217]In this invention, it is still more desirable to control the total electrification quantity of a toner when developing a toner. Therefore, as for the surface of toner support concerning this invention, it is preferred to be covered with a resin layer which distributed a conductive particle and/or lubricant.

[0218]As an electrifying method, a publicly known corona-electrical-charging method called corotron or scorotron is used, and also a method using pin electrodes can be used. A contact electrification method charged by making charge members contact the photo conductor surface furthermore can be used similarly.

[0219]Especially in the case of a contact electrification method an electrifying means makes charge members contact the photo conductor surface, in this invention, it is effective. That is, compared with non-contact corona discharge to which an electrifying means does not touch the photo conductor surface, a contact electrification method tends to produce degradation of the photo conductor surface, and has the technical technical problem that there is an increase in a transfer residual toner due to a fall of transfer nature in the direction severe to cleaning nature from a durable viewpoint. Therefore, an effect by high transfer nature used by this invention becomes more remarkable.

[0220]As a desirable process condition when a charged roller is used as a contact electrification member, Contact pressure of a charged roller 4.9 - 490 N/m (5 - 500 g/cm), It is $2 \times V_{th}(V)$ when it was 9.8 - 392 N/m (10 - 400 g/cm) more preferably, impression of direct current voltage was good in order to arrange the polarity of a transfer residual toner with the same polarity as photo conductor electrified polarity further and to make recovery in the time of development easy, but what superimposed a volts alternating current on direct current voltage is used. [Firing potential (V) in V_{th} ; direct-current impression] It is preferred to superimpose a volts alternating current which has the voltage between peaks of the following on direct current voltage.

[0221]As other contact electrification members, there are a method of using an electrifying blade, and a method of using a conductive brush. These contact electrifying means are effective in high tension becoming unnecessary or generating of ozone decreasing.

[0222]In the case of a roller or a braid, as a contact electrification member, the conductive metal; carbon dispersion resin; metal or metallic-oxide dispersion resin like iron, copper, and stainless steel is used as a conductive base. In the case of a braid, as the shape, it can use rod form and tabular. As composition of an elastic roller, what provided an elastic layer, a conductive layer, and a low anti-layer on a conductive base is used.

[0223]As an elastic layer, chloroprene rubber, polyisoprene rubber, EPDM rubber, Sponge which is polyurethane rubbers, epoxy rubber and rubber like isobutylene isoprene rubber, or a sponging object; A styrene butadiene thermo-plastics elastomer, It can form by a thermo-plastics elastomer like a polyurethane system thermo-plastics elastomer, a polyester system thermo-plastics elastomer, and an ethylene-vinyl acetate thermo-plastics elastomer.

[0224]Volume resistivity is preferred and, as for a conductive layer, it is [below 10^7 ohm-cm] good that they are $10^1 - 10^6$ ohm-cm more preferably. As a conductive layer, a metal evaporated film, conductive particle dispersion resin, conductive resin, etc. are used, for example. As an example, aluminum, indium, nickel, copper, and vacuum evaporation film; carbon of a conductive metal like iron, A conductive particle like aluminum, nickel, and titanium oxide Urethane, Conductive particle dispersion resin distributed in polyester, a vinyl acetate vinyl chloride copolymer, and resin like poly methyl methacrylate; Quarternary-ammonium-salt content poly methyl methacrylate, Polyvinyl aniline, polyvinyl pyrrole, polydiacetylene, and conductive resin like polyethyleneimine are mentioned.

[0225]As for a resistive layer, it is good that volume resistivity is a layer of $10^6 - 10^{12}$ ohm-cm. As a resistive layer, semiconductance resin or conductive particle distribution insulating resin can be used. As semiconductance resin, ethyl cellulose, a nitrocellulose, methoxymethyl-ized nylon, ethoxymethyl-ized nylon, copolyamide, polyvinylhydriin, or casein is used, for example. As conductive particle dispersion resin, what distributed a conductive particle like carbon, aluminum, indium oxide, and titanium oxide in small quantities in urethane, polyester, a vinyl acetate vinyl chloride copolymer, and insulating resin like poly methyl methacrylate is mentioned, for example.

[0226]That by which a conductive brush as a contact electrification member made textiles generally used distribute a conducting material, and resistance adjustment was carried out is used. As textiles, it is usable in textiles generally known, for example, nylon, an acrylic, rayon, polycarbonate, or polyester is mentioned. As a conducting material, it is usable in a conducting material generally known, for example, oxide [of a conductive metal like copper, nickel, iron, aluminum, gold and the conductive metal; iron oxide like silver, a zinc oxide, tin oxide, antimony oxide, and titanium oxide]; or electric conduction powder like carbon black is mentioned. A surface treatment may be performed for the purpose of hydrophobing and resistance adjustment if needed to these conducting materials. When using it, it chooses and uses in consideration of dispersibility and productivity with textiles.

[0227]Thickness of textiles as shape of a conductive brush 1-20 deniers (fiber diameter of about 10-500 micrometers), As for the length of textiles of a brush, 1-15-mm things are used, and, as for brush density, 10,000-300,000 things (per square meter 1.5×10^7 - a 4.5×10^8 book grade) per square inch are used preferably.

[0228]An image formation method of this invention is explained referring to an accompanying drawing.

[0229]Drawing 1 is a figure showing typically an image forming device which has a process cartridge as an example of an example of an image formation method of this invention.

[0230]The photo conductor 36 is charged with the charged roller 31 which is a contact electrifying means, an image region is exposed by the laser beam 40, and an electrostatic latent image is formed. The toner 30 stored by the development counter 32 is applied on the toner support 34 with the toner application roller 35 and the spreading braid 33. A toner layer on the toner support 34 is contacted on the surface of the photo conductor 36, an electrostatic latent image on the photo conductor 36 is developed with a reversal development, and a toner image is formed on the photo conductor 36. DC bias is impressed to the toner support 34 at least by the bias applying means 41. To up to the recording material 38 as a transfer material conveyed, a toner image on the photo conductor 36. It is fixed to a toner image which was transferred by the transfer roller 37 which is the transfer means to which bias is impressed by the bias applying means 42, and was transferred on a recording material by a heat pressing fixing means 43 to have a heating roller and a pressurizing roller.

[0231]An image forming device has the cleaning member 39 of the shape of a braid which contacts the surface of the photo conductor 36 between a transfer section by the transfer roller 37, and a charging part by the charged roller 31. A transfer residual toner on the tourist resort 36 after a transfer process is scratched by the cleaning member 39, and is recovered by cleaner. The photo conductor 36 from which a transfer residual toner was removed is again charged with the charged roller 31, and an electrostatic latent image is formed by exposure of the laser beam 40 after electrification. An electrostatic latent image on the photo conductor 36 is developed by a toner on the toner support 34. A toner image on the photo conductor 36 after a developing process is transferred by the transfer roller 37 on the recording material 38 conveyed. The photo conductor 36 after a transfer process is again charged with the charged roller 31, after removal of a transfer residual toner is performed by cleaning member, and the same process as henceforth is carried out repeatedly.

[0232]Drawing 2 shows other examples of an image forming device which a toner which contributed to development from a developing sleeve can skin in addition to supply of a toner to a developing sleeve as toner support, and can perform ***** more smoothly.

[0233]In drawing 2, 1 is a photoconductive drum and the transfer electrification roller 21 and the register roller 19 which are the primary charging roller 2 which is a contact electrifying means, the development counter 8 which is developing means, contact, and a transfer means are formed in the circumference. And the photoconductive drum 1 is charged for example, in -700V with the primary charging roller 2. Direct current voltage of impressed electromotive force by the bias applying means 5 is for example, -1350V. And it is exposed by irradiating the photoconductive drum 1 with the laser beam 7 with the laser generator 6, and a digital electrostatic latent image is formed. An electrostatic latent image on the photoconductive drum 1 is developed by the development counter 8 with the nonmagnetic monocomponent toner 15, and is transferred on the recording material 20 by the transfer roller 21 by which bias voltage is impressed by the bias applying means 24 contacted by the photoconductive drum 1 via the recording material 20 as a transfer material. The recording material 20 which carried the toner image 26 is carried to the heat pressing fixing assembly 27 which has the heating roller 38 and the pressurizing roller 29 with the transportation belt 25, and it is fixed to it on the recording material 20. 82 is a cleaner which has the cleaning member 81, and a transfer residual toner on a photoconductive drum after a transfer process is scratched by the cleaning member 81, it is depended cleaner

82 and collected.

[0234]The charged roller 2 makes basic constitution the main rodding 4 and the conductive elastic layer 3 in which the periphery was formed.

[0235]As the development counter 8 is shown in drawing 3 and drawing 4, a toner layer on the developing sleeve 9 as toner support contacts the photoconductive drum 1, and a developing sleeve as toner support which consists of the elastic roller 9 which has the rodding 10 and the elastic layer 11 to which bias is impressed by the bias applying means 18 is allocated. In the development counter 8, the rodding 13 to which bias is impressed by the bias applying means 17, and the toner application roller 13 which has the elastic layer 14 are allocated. A toner amount (toner layer thickness) which the toner regulating blade 16 is allocated and is conveyed in a developing area with contact pressure to the developing sleeve 9 of the toner regulating blade 16 as a member which regulates a toner amount conveyed by adhering to the developing sleeve 9 is controlled. In a developing area, developing bias of a direct current is impressed to the developing sleeve 9 at least, and a developing sleeve top toner layer contacts the photoconductive drum 1 surface, is transferred on the photoconductive drum 1 according to an electrostatic latent image, and forms a toner image.

[0236]When bright section potential of the photoconductive drum 1 is 0-250V and dark space potential is 300-1000V, Supply bias voltage impressed by the bias applying means 17 is 100-900V, and it is preferred that developing bias voltage impressed by the bias applying means 18 is 100-900V. Supply bias voltage impressed by the bias applying means 17, Since the one larger 10-400v skins in an absolute value from the developing sleeve 9 of supply and nonmagnetic toner to the developing sleeve 9 of the nonmagnetic toner 15 and **** is smoothly performed rather than developing bias voltage impressed by the bias applying means 18, it is desirable.

[0237]What (a hand of cut is the direction) the mutual surface moves to a counter direction as an arrow shows the toner application roller 12 to a hand of cut of the developing sleeve 9 is preferred at supply and a point to strip off of nonmagnetic toner.

[0238]In an image forming device shown by above-mentioned drawing 1 or drawing 2, an image formation method of a type which transfers directly a toner image formed on image support not using an intermediate transfer body to a recording material is adopted.

[0239]Next, a toner image which performed 1st transfer to an intermediate transfer body as a transfer material, and was transferred on an intermediate transfer body in a toner image formed on image support is explained about an image formation method which performs 2nd transfer to a recording material using an image forming device shown in drawing 4.

[0240]In drawing 4, surface potential is given on the photo conductor drum 51 with the charged roller 52 which opposes and carries out contact rotation to the photo conductor drum 51 as image support, and an electrostatic latent image is formed by the exposure means 53. An electrostatic latent image is developed by the development counters 54, 55, 56, and 57 of an one-ingredient contact development method with a toner of four colors of magenta toner, a cyanogen toner, yellow toner, and black toner, and a full color toner image is formed. At the time of development, when any one of each of the development counters 54, 55, 56, and 57 moves, In contact with the surface of the photo conductor drum 51, development is performed for toner support of a development counter, and when a development counter moves to the original position again after development, toner support estranges from the surface of the photo conductor drum 51. This operation is repeated 4 times for every development counter. This toner image is transferred on the intermediate transfer body 58 for every Isshiki, and a multi toner image is formed by being repeated two or more times.

[0241]What has the elastic layer (for example, nitril butadiene rubber) which the intermediate transfer body 58 made distribute enough an electric conduction grant member, for example, carbon black, a zinc oxide, tin oxide, silicon carbide, or titanium oxide on what a drum-like thing was used and stretched an attachment component to a peripheral face, and a substrate is used. An intermediate transfer body of belt shape may be used.

[0242]As for the intermediate transfer body 58, it is preferred to comprise a thing of the shape of a drum in which hardness formed in the surface of the support member 59 has the elastic layer 60 of 10 to 50 degrees (JIS K-6301), and a case of a transfer belt by a support member with the elastic layer 150 which has this hardness by a transfer section to a transfer material (recording material).

[0243]Transfer current is acquired because transfer to the intermediate transfer body 58 from the photo conductor drum 51 gives bias on the rodding 59 as a support member of the intermediate transfer body 58 from the power supply 66, and transfer of a toner image is performed. Corona discharge from an attachment component or the back of a belt and roller electrification may be used.

[0244]Package transfer of the multiplex toner image on the intermediate transfer body 58 is carried out by the transfer means 61 on the recording material S. A contact electrostatic image transfer means by which a transfer means used a corona-electrical-charging machine, a transfer roller, and a transfer belt is used.

[0245]The recording material S which has a toner image a contact nip part of the fixing roller 68 of the heat fixing device 70 and the pressurizing roller 69 which have the fixing roller 68 as a fixing member which has the heating body 67 inside, this fixing roller 68, and the pressurizing roller 69 to weld by pressure, When the

recording material S passes, fixing of a toner image is performed to the recording material S.

[0246]A toner containing carbon black used by this invention is used for one development counter chosen from the development counters 54, 55, 56, and 57 of the above-mentioned image forming device as black toner, and color toner of a chromatic color of three colors is used for the three remaining development counters. and -- black toner used by this invention combines color toner of a chromatic color -- formation of a color picture or a full color image -- or it is used for formation of a monochrome picture only with black toner.

[0247]In drawing 4, 63 is a cleaner (the 1st cleaning means) which has the cleaning member 62 for removing a toner which remains on the surface of the photo conductor drum 51 after the 1st transfer, and the cleaning member 62 is in contact with the surface of the photo conductor drum 51. 65 is a cleaner (the 2nd cleaning means) which has the cleaning member 64 for removing a toner which remains on the surface of the intermediate transfer body 58 after the 2nd transfer.

[0248]

[Example]Hereafter, this invention is explained still in detail with a toner and the concrete manufacturing method of a photo conductor drum, an example, and a comparative example.

[0249]The carbon black shown in Table 1 was prepared.

[0250]

[Table 1]

表1 カーボンブラック一覧

No.	粒径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	DBP吸油量 ($\text{mL}/100\text{g}$)	揮発分 (%)
a	66	28	66	1.0
b	35	45	70	1.0
c	75	25	70	0.5
d	27	80	123	0.9
e	40	50	140	1.5
f	56	45	45	0.6
g	58	45	115	1.6
h	30	70	60	3.0
i	29	110	115	7.0
j	20	135	110	0.8
k	18	265	120	1.2
l	95	20	105	1.0

[0251](Preparation of the masterbatch dispersion liquid 1-19) 2000 g of styrene monomers are received as shown in the following table 2, What combined carbon black a-l and a dispersing agent with the kind and addition which are shown in Table 2, respectively is added to the attritor 1S (made by Mitsui Mining Co., Ltd.), Using 2-mm zirconia beads, churning was performed for 180 minutes at the temperature of 25 ** at 200 rpm, and the masterbatch dispersion liquid 1-19 in which carbon black and a dispersing agent were distributed by the styrene monomer were produced. The viscosity of the obtained masterbatch dispersion liquid 1-19 is shown in Table 2.

[0252]

[Table 2]

表2 前分散工程処方一覧

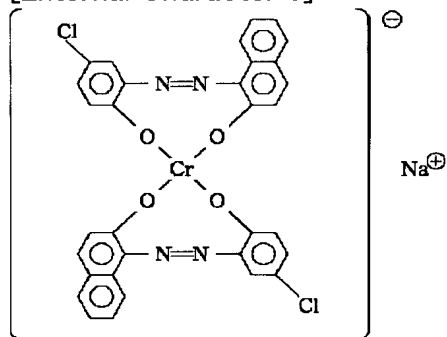
マスター バッチ 分散液 No.	スチレン 単量体 添加量 (g)	カーボン ブラック種	カーボン ブラック 添加量A (g)	分散剤種	分散剤 添加量B (g)	A/B	粘度 (センチポイズ)
1	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	270
2	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	60	2.7	180
3	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	20	8.0	250
4	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	100	1.6	110
5	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	4	40.0	80
6	2000	a	160	(使用せず)	—	—	10
7	2000	b	160	アゾ系鉄化合物 (2)	40	4.0	600
8	2000	c	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	300
9	2000	d	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	560
10	2000	e	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	470
11	2000	f	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	160
12	2000	g	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	460
13	2000	h	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	180
14	2000	i	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	380
15	2000	j	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	620
16	2000	k	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	*1 —
17	2000	l	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	100
18	2000	a	160	下記式で示される *2 アゾ系クロム化合物	40	4.0	300
19	2000	a	160	ジターシャリー ブチルサリチル酸の 亜鉛化合物	40	4.0	220

*1 : No. 16 はマスターバッチ分散液の粘度が高すぎて通常の状態では取り出せず、使用不可であった。

*2 : アゾ系クロム化合物

[0253]

[External Character 9]



[0254][The example A of manufacture of polymerization toner] After feeding the 0.1 M- Na_3PO_4 solution 500g into the ion exchange water 700g in the 4 mouth flask for 2 l. and warming at 60 **, it agitated at 12000 rpm using the high-speed agitating device TK type homomixer (product made from special opportunity-ized industry). The 1.0 M- CaCl_2 solution 76g was gradually added to this, and the drainage system medium containing minute difficulty water solubility dispersion stabilizer was obtained.

[0255](Pre dispersion liquid) The masterbatch dispersion liquid 1. 100g (monomer) styrene 8g (release agent) of 66gn-butyl acrylate (n-BA) 34g (polar resin) saturated polyester (condensate [of a propoxy-ized bisphenol and terephthalic acid], acid value 14, peak molecular weight 7000) ester wax (melting point of 65 **) 30 g [0256]The above-mentioned formula was dissolved in 60 ** at warming and homogeneity, and it distributed. The polymerization initiator 2 and 10 g of 2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile) were dissolved in this, and the polymerization nature monomer composition was prepared.

[0257]The above-mentioned polymerization nature monomer composition was thrown in in said drainage system medium, under 60 ** and N_2 atmosphere, it agitated for 10 minutes at 12000 rpm by TK type homomixer, and the polymerization nature monomer composition was corned. Then, after making it react at the temperature for 5 hours, agitating by a paddle impeller (50 rpm), temperature up was carried out to 80 **, and it was made to react for further 5 hours. The residual monomer was distilled off under decompression after the end of a polymerization reaction, after cooling, after adding chloride and dissolving calcium phosphate, it filtered, rinsed

and dried and the sharp black polymerization particles (black toner particles) of about 6.9 micrometers of weight average particle sizes were obtained.

[0258] To black toner particle 100 obtained weight section, the specific surface area by a BET adsorption method carried out 1.6 weight-section externally adding of the hydrophobic silica which is $140\text{m}^2/\text{g}$, and polymerization toner A was obtained. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0259] [Example B-F of manufacture of polymerization toner] If it removes using the masterbatch dispersion liquid 2-6 which changed the addition of the azo iron complex compound (1) as shown in Table 2, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner B-F was produced similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0260] [The example G of manufacture of polymerization toner] If it removes using the masterbatch dispersion liquid 7 using the carbon black b shown in Table 1 instead of the carbon black a, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner G was produced similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0261] [The examples H and I of manufacture of polymerization toner] The toner with which particle sizes differ by adjusting the quantity of $0.1\text{ M-Na}_3\text{PO}_4$ solution and 1.0 M-CaCl_2 solution [The example G of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner H and I were produced similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0262] [Example J-R of manufacture of polymerization toner] If it removes using the masterbatch dispersion liquid 8-17 using carbon black c-l shown in Table 1 instead of the carbon black a, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner J-R was produced similarly. Viscosity could not quantity-pass over the masterbatch dispersion liquid 16, and could not take them out, and a toner was not able to be obtained. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0263] [The examples S and T of manufacture of polymerization toner] If it removes using the masterbatch dispersion liquid 18 and 19 which used the azo chromium compound and the zinc compound of ditertiary-butylsalicylic acid instead of the azo iron compound (1), respectively, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner S and T were produced similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0264] [The examples U and V of manufacture of polymerization toner] If it removes changing as the formula of a polymerization nature monomer composition is shown in Table 3, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner U and V were produced similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0265] [Example W-Z of manufacture of polymerization toner] If it removes changing into divinylbenzene a part of styrene monomer contained in a polymerization nature monomer composition, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner W-Z was produced similarly.

[0266] The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0267] [The examples AA and BB of manufacture of polymerization toner] If it removes changing the addition of a polymerization initiator, and the temperature conditions at the time of a polymerization reaction, [The example A of manufacture of polymerization toner] Polymerization toner AA and BB were created similarly. The physical properties of the obtained toner were shown in Table 4.

[0268] The formula of above-mentioned polymerization toner A-Z, AA, and BB is shown in Table 3.

[0269]

[Table 3]

表3 トナー処方一覧

トナー	マスター バッチ 分散液種	マスター バッチ 分散液 添加量 (g)	スチレン 単量体 添加量 (g)	n-BA 単量体 添加量 (g)	ジビニルベ ンゼン添加 量 (g)	ポリエステル 樹脂 添加量 (g)	離型剤 添加量 (g)
A	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
B	2	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
C	3	109.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
D	4	113.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
E	5	108.2	66.0	34.0	0	8.0	30.0
F	6	108.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
G	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
H	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
I	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
J	8	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
K	9	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
L	10	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
M	11	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
N	12	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
O	13	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
P	14	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
Q	15	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
R	17	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
S	18	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
T	19	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
U	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	0
V	1	110.0	66.0	34.0	0	0	30.0
W	1	110.0	65.9	34.0	0.6	8.0	30.0
X	1	110.0	65.9	34.0	0.1	8.0	30.0
Y	1	110.0	65.8	34.0	0.25	8.0	30.0
Z	1	110.0	65.5	34.0	0.5	8.0	30.0
AA	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
BB	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0

[0270]

[Table 4]

表4 トナー物性

	マスター バッチ 分散液 No.	カーボン ブラック の含有量 (重量%)	カーボン ブラック	分散剤の 含有量 (重量%)	ポリエス テル樹脂 の含有量 (重量%)	離型剤 の含有量 (重量%)	トナー 粒子の 重量 平均 粒径 (μ m)	変動 係数 (%)	形状係数		トナーの樹脂成分					コア/ シェル 構造の 有無
											THFに 不溶な成 分 (重量%)	THFに可溶な成分				
												分子 量 100万 以上の 成分 (重量%)	A成分の メイン ピーク 分子 量	数平均 分子 量 (Mn)	Mw/ Mn	
									SF - 1	SF - 2						
トナー-A	1	32	a	0.8	3.2	12.1	6.9	18	109	107	0	9	1.8万	1.7万	72	有
トナー-B	2	32	a	1.2	3.2	12.0	6.7	17	112	110	0	7	1.7万	1.6万	79	有
トナー-C	3	32	a	0.4	3.2	12.1	7.0	20	112	109	0	10	1.9万	1.8万	84	有
トナー-D	4	32	a	2.0	3.2	12.0	6.5	17	125	119	0	7	1.7万	1.7万	68	有
トナー-E	5	32	a	0.1	3.2	12.2	6.7	17	115	109	0	11	1.9万	1.8万	80	有
トナー-F	6	33	a	0	3.2	12.2	6.9	19	118	114	0	10	1.9万	1.8万	80	有
トナー-G	7	32	b	0.8	3.2	12.1	3.7	26	111	108	0	8	1.8万	1.8万	71	有
トナー-H	7	32	b	0.8	3.2	12.1	4.9	20	109	104	0	8	1.8万	1.7万	69	有
トナー-I	7	32	b	0.8	3.2	12.1	8.8	34	124	115	0	8	1.8万	1.7万	65	有
トナー-J	8	32	c	0.8	3.2	12.1	6.9	19	108	105	0	12	1.9万	1.9万	94	有
トナー-K	9	32	d	0.8	3.2	12.1	6.8	15	113	107	0	5	1.7万	1.5万	51	有
トナー-L	10	32	e	0.8	3.2	12.1	6.7	17	109	105	0	8	1.8万	1.7万	66	有
トナー-M	11	32	f	0.8	3.2	12.1	6.7	16	108	104	0	10	1.8万	1.7万	64	有
トナー-N	12	32	g	0.8	3.2	12.1	6.7	19	109	106	0	9	1.8万	1.7万	60	有
トナー-O	13	32	h	0.8	3.2	12.1	3.9	24	115	109	0	6	1.7万	1.7万	55	有
トナー-P	14	32	i	0.8	3.2	12.1	7.7	32	120	115	0	7	1.7万	1.7万	77	有
トナー-Q	15	32	j	0.8	3.2	12.1	7.6	38	142	127	0	0.8	1.7万	1.4万	32	有
トナー-R	17	32	l	0.8	3.2	12.1	6.5	27	120	112	0	11	1.9万	1.9万	97	有
トナー-S	18	32	a	0.8	3.2	12.1	7.4	19	116	109	0	4	1.5万	1.3万	46	有
トナー-T	19	32	a	0.8	3.2	12.1	5.2	44	133	120	0	7	1.7万	1.5万	53	有
トナー-U	1	36	a	0.9	3.6	1.4	9.8	26	129	115	0	8	1.8万	1.7万	78	無
トナー-V	1	33	a	0.8	0	12.5	11.2	31	143	126	0	7	1.8万	1.6万	56	有
トナー-W	1	32	a	0.8	3.2	12.1	7.0	18	110	108	3	16	1.8万	2.0万	190	有
トナー-X	1	32	a	0.8	3.2	12.1	6.9	20	110	107	7	12	1.9万	2.2万	130	有
トナー-Y	1	32	a	0.8	3.2	12.1	7.9	29	116	111	50	5	2.1万	1.9万	46	有
トナー-Z	1	32	a	0.8	3.2	12.1	8.0	34	127	118	65	2	2.3万	1.8万	7.0	有
トナー-AA	1	32	a	0.8	3.2	12.1	6.4	32	148	130	0	10	4200	4000	99	有
トナー-BB	1	32	a	0.8	3.2	12.1	8.6	27	134	122	0	18	2.8万	2.5万	300	有

[0271](Example 1 of photo conductor manufacture) An aluminum cylinder 30 mm in diameter and 254 mm in length was used as the base. The layer of composition of being shown in this base below was laminated by dip coating one by one, and the photo conductor 1 was produced.

[0272](1) Conductive coat layer : let what distributed the powder of tin oxide and titanium oxide to phenol resin be a subject. 15 micrometers of thickness.

[0273](2) Under-coating layer : let denaturation nylon and copolyamide be subjects. 0.6 micrometer of thickness.

[0274](3) Charge generating layer : let what distributed the azo pigment which has absorption in a long wavelength region to butyral resin be a subject.0.6 micrometer of thickness.

[0275]Charge transport layer : (4) What dissolved the hole conveyance nature triphenylamine compound in polycarbonate resin (molecular weight 20,000 by the Ostwald viscosity method) by the weight ratio of 8:10 is made into a subject, Furthermore, the poly ethylene tetrafluoride granular material (particle diameter of 0.2 micrometer) was added 10% of the weight to the total solid content, and it distributed uniformly. 25 micrometers of thickness.

[0276]The angle of contact over the water of the surface of the obtained photo conductor 1 was 95 degrees.

[0277]As for measurement of the angle of contact, Harmony Interface Science and an angle-of-contact meter

CA-DS type were used for the device using pure water.

[0278](Example 2 of photo conductor manufacture) Except for not having added a poly ethylene tetrafluoride granular material (particle diameter of 0.2 micrometer), the charge transport layer of 25 micrometers of thickness was formed in the charge transport layer like the example 1 of photo conductor manufacture, and the photo conductor 2 was produced.

[0279]The angle of contact over the water of the surface of the obtained photo conductor 2 was 79 degrees.

[0280]<Example 1> The laser beam printer (Canon make: LBP-8Mark IV) of 600dpi was prepared as an image forming device. This device was converted and per minute 12 sheets were printed in process speed 80 mm/s (toner support speed variable) and LTR size paper. As shown in drawing 2, this device is uniformly charged in the photo conductor 36 (30 phi) using the charged roller 32 which impressed a direct current and an alternating current component. At this time, a dc component is controlled to a constant voltage and an alternating current component is controlled to constant current. After forming an electrostatic latent image and forming a toner image as a visible image with the toner 30 by exposing an image region by the laser beam 40 after electrification, it has the process of transferring a toner image to the transfer material 38 with the transfer roller 37 which impressed voltage.

[0281]Next, the developing container 32 in a process cartridge was converted. The middle resistance rubber roller (16 phi) which consists of silicone rubber which distributed carbon black instead of the aluminum sleeve which included the magnet which is a toner supply object, and adjusted resistance was made into the toner support 34, and the photo conductor 36 was contacted. The surface move direction and rotary peripheral speed of the toner support 34 are the direction in the contacting parts on the surface of a photo conductor. It drives so that it may become 150% to this photo conductor rotary peripheral speed.

That is, the peripheral speed of toner support is 120 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0282]The spreading roller 35 was formed in the developing section, and this toner support was made to contact as a means to apply a toner to toner support. In the contact portion, the move direction of the surface of the ** roller 35 applied the toner on toner support by making it rotate so that it may move to the move direction and counter direction of toner support. The braid 33 made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of this toner support top toner was attached. The braid which consists of urethane rubber is used as the cleaning member 39.

[0283]As a photo conductor, the toner set up the process condition using the toner A using the photo conductor 1 manufactured in (the example 1 of photo conductor manufacture) satisfy the following developing conditions.

[0284]

Photo conductor dark space potential -700V photo conductor bright section potential -150V developing bias -450V (only dc component)

[0285]Although the continuation image output test of 1000 sheets was done and image evaluation was performed, supplying a toner, image concentration, spilling control, fogging control, and transfer nature are good, and did not generate cleaning defect, either, but acquired imaging quality equivalent to the first stage. Although the photo conductor and the developing roller were observed, it did not need for there to be also no weld and to exchange.

[0286](Valuation method)

(1) The solid black image of the square one side of whose image concentration is 5 mm was formed, and the image concentration of the solid black image was measured using image concentration measuring apparatus RD918 made from Macbeth.

[0287](2) The evaluation of spilling spilling is as follows spilling evaluation with the detailed small-gage wire in connection with the image quality of a graphical picture.

Viewing estimated spilling of the reproducibility of the line at the time of printing out 1 dot line picture which scatters easilier, and the toner of a line periphery rather than spilling in character lines.

[0288]

A: B: with which spilling hardly occurs but indicates good line reproducibility to be -- influence of as opposed to [although C:spilling as which minor spilling is regarded is seen] line reproducibility -- little D: -- remarkable spilling is seen and inferior to line reproducibility [0289](3) The numerical value which deducted the Macbeth concentration of what stuck only the miler tape in the paper from the Macbeth concentration of what taped the transfer residual toner on the photo conductor at the time of solid black image formation on the miler tape, stripped off and stuck the stripped-off miler tape in the paper estimated transfer nature transfer nature. Therefore, transfer nature is so good that a numerical value is small.

[0290](4) The numerical value which deducted the Macbeth concentration of what stuck only the miler tape in the paper from the Macbeth concentration of what taped the transfer residual toner on the photo conductor at the time of solid white image formation on the miler tape, stripped off and stuck the stripped-off miler tape in

the paper estimated fogging fogging. Therefore, fogging control is so good that a numerical value is small.
[0291](5) Resolution resolution tended to close an electric field by a latent image electric field, and the reproducibility of the 50-micrometer byway isolated dot of 600dpi as shown in drawing 6 which is hard to reproduce estimated it.

[0292]

In the deficit in 6-10 pieces [C:100], the deficit in 11-20 pieces [D:100] is [the deficit in A:100 pieces / the deficit in five or less pieces / B:100] 20 or more pieces. [0293](6) Viewing estimated the influence of the situation and print-out picture on adherence of residual toner to a developing roller surface after matching print-out test termination with roller development.

[0294]A: It is very fitness (ungenerated).

B: Fitness (it hardly generates)

C: Usually (although there is adherence, there is little influence on a picture)

D: It is bad (there is much adherence and it produces image unevenness).

[0295](7) Viewing estimated the crack of the photo conductor drum surface, the generation state of adherence of residual toner, and the influence on a print-out picture after matching print-out test termination with a photo conductor drum.

[0296]

A: It is very fitness (ungenerated).

B: Fitness (although generating of a crack is seen slightly, there is no influence on a picture)

C: Usually (although there are adherence and a crack, there is little influence on a picture)

D: It is bad (there is much adherence and it produces a vertical stripe-like image defect).

[0297](8) Viewing estimated the crack on the surface of a fixing roller, and the adherence situation of residual toner after matching print-out test termination with an anchorage device.

[0298]

A: It is very fitness (ungenerated).

B: Fitness (although adherence is seen slightly, there is no influence on a picture)

C: Usually (although there are adherence and a crack, there is little influence on a picture)

D: It is bad (there is much adherence and it produces an image defect).

[0299]An evaluation result is shown in Table 5.

[0300]<Example 2> It carried out like Example 1 except the following.

[0301]The move direction of the surface of toner support is the direction in the contacting parts on the surface of a photo conductor, and it drove so that it might become 200% to this photo conductor rotary peripheral speed. The peripheral speed of this toner support is 160 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0302]The toner set up the process condition using the toner B satisfy the following developing conditions.

[0303]Developing bias -500V (only dc component)

[0304]Although the durability test of 1000 sheets was done supplying a toner, image concentration, fogging control, and transfer nature are good, and did not generate cleaning defect, either, but acquired imaging quality equivalent to the first stage. Although the photo conductor and the developing roller were observed, it did not need for there to be no weld and to exchange. An evaluation result is shown in Table 5.

[0305]<Examples 3-6> It evaluated like Example 1 as a toner except using polymerization toner B-E. The result obtained the in general good result, as shown in Table 5.

[0306]<Comparative example 1> In Example 1, the same examination was done except for having used the photo conductor 2 of polymerization toner F and the example 2 of photo conductor manufacture.

[0307]The process condition was set up satisfy the following developing conditions.

[0308]Developing bias -350V (only dc component)

[0309]Cleaning defect occurred at 500-sheet o'clock. When durability was continued cleaning a cleaning blade whenever cleaning defect occurred, white Poti which originates in toner fusion a photo conductor cycle occurred in the solid black image part at 1000-sheet o'clock.

[0310]Then, when photo conductors were exchanged, white Poti disappeared, but image concentration did not recover an early level. Reappearance of a 50-micrometer isolated dot is insufficient, and spilling is [line image] conspicuous. The result was shown in Table 5.

[0311]<Examples 7-14> Except for using polymerization toner G and J-P, it evaluated like Example 1 as a toner. The result obtained the in general good result, as shown in Table 5.

[0312]<Comparative examples 2 and 3> Except for using polymerization toner Q and R, it evaluated like Example 1 as a toner. Since the carbon black used for the toner was not specific carbon black in this invention as a result is shown in Table 5, a good result was not obtained. In polymerization toner Q, while producing the remarkable image soil by cleaning defect and producing minor cleaning defect in polymerization toner R at 1000-sheet o'clock, image concentration was low.

[0313]<Comparative examples 4 and 5> Except for using polymerization toner S and T, it evaluated like Example 1 as a toner. Since the dispersing agent used for the toner was not a specific azo iron compound in this invention as a result is shown in Table 5, a good result was not obtained. Polymerization toner S caused the fall of image concentration, etc. at 1000-sheet o'clock, even though the first stage was good. Polymerization toner T had low image concentration, and its other characteristics were not enough, either.

[0314]<Examples 15-22> Except for using polymerization toner U-Z, AA, and BB, it evaluated like Example 1 as a toner. A result is shown in Table 5.

[0315]

[Table 5]

表5 評価結果一覧

	トナー	感光体	初期100枚					2000枚後						
			画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	解像度	画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	ローラーとの マッチングと 現像	感光体 ドラムとの マッチング	定着装置との マッチング
実施例1	A	製造例1	1.41	A	0.03	0.05	A	1.43	A	0.03	0.06	A	A	A
実施例2	B	製造例1	1.46	A	0.06	0.08	A	1.44	A	0.06	0.07	A	A	A
実施例3	B	製造例1	1.40	A	0.04	0.03	A	1.42	A	0.04	0.04	A	A	A
実施例4	C	製造例1	1.40	A	0.04	0.04	A	1.42	A	0.04	0.05	A	A	A
実施例5	D	製造例1	1.36	A	0.04	0.05	B	1.40	A	0.05	0.06	A	A	A
実施例6	E	製造例1	1.37	A	0.06	0.08	B	1.38	A	0.06	0.09	A	A	A
比較例1	F	製造例2	1.32	C	0.18	0.21	C	1.35	D	0.38	0.32	B	D	B
実施例7	G	製造例1	1.42	A	0.05	0.06	A	1.44	A	0.05	0.05	A	A	A
実施例8	J	製造例1	1.37	A	0.04	0.06	B	1.40	A	0.05	0.07	A	A	A
実施例9	K	製造例1	1.39	A	0.07	0.07	A	1.40	B	0.07	0.08	A	A	A
実施例10	L	製造例1	1.41	A	0.04	0.05	A	1.39	A	0.04	0.07	A	A	A
実施例11	M	製造例1	1.37	A	0.04	0.05	A	1.43	A	0.05	0.06	A	A	A
実施例12	N	製造例1	1.38	A	0.04	0.07	A	1.41	A	0.07	0.08	A	A	A
実施例13	O	製造例1	1.43	A	0.08	0.07	A	1.37	B	0.08	0.08	A	A	A
実施例14	P	製造例1	1.41	A	0.09	0.08	A	1.38	B	0.08	0.11	A	A	A
比較例2	Q	製造例1	1.42	C	0.16	0.25	B	1.28	D	0.25	0.42	C	D	C
比較例3	R	製造例1	1.16	A	0.13	0.09	B	1.22	C	0.14	0.18	C	C	C
比較例4	S	製造例1	1.45	B	0.06	0.05	B	1.10	D	0.10	0.20	C	B	B
比較例5	T	製造例1	1.37	C	0.09	0.07	B	1.20	D	0.11	0.12	C	C	B
実施例15	U	製造例1	1.36	B	0.07	0.06	B	1.32	B	0.08	0.04	B	C	C
実施例16	V	製造例1	1.39	B	0.06	0.08	B	1.30	B	0.05	0.09	C	C	B
実施例17	W	製造例1	1.42	A	0.03	0.05	A	1.44	A	0.03	0.04	A	A	A
実施例18	X	製造例1	1.42	A	0.03	0.06	A	1.43	A	0.03	0.04	A	A	A
実施例19	Y	製造例1	1.41	B	0.05	0.07	A	1.40	B	0.06	0.06	B	B	C
実施例20	Z	製造例1	1.40	B	0.04	0.07	B	1.39	B	0.08	0.07	B	C	C
実施例21	AA	製造例1	1.31	B	0.08	0.05	C	1.30	C	0.05	0.06	C	C	B
実施例22	BB	製造例1	1.35	B	0.06	0.07	B	1.37	B	0.04	0.09	B	B	C

[0316]<Examples 23-31> As a toner, polymerization toner G-I was used and each external additive (hydrophobic silica whose specific surface area by BET adsorption method is 140m²/g) addition was evaluated like Example 1 except for having made it change with 0.5%, 1.8%, and 3.0%. As shown in Table 6, in the external additive addition, the result had slightly many amounts of transfer residual toners accompanying the increase in fogging in 0.5%, and was a little inferior in fixability at 3.0%, but the in general good result was obtained.

[0317]

[Table 6]

表6 評価結果一覧

	トナー	重量平均粒径 D4 (μm)	外添剤		感光体	初期 100 枚					1000 枚後			
			添加量 (wt %)	被覆率 (%)		画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	解像度	画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ
実施例 23	G	6.7	0.5	15	製造例 1	1.36	A	0.07	0.08	B	1.41	A	0.09	0.12
実施例 24	G	6.7	1.8	50	製造例 1	1.41	A	0.04	0.05	A	1.43	A	0.05	0.08
実施例 25	G	6.7	3.0	80	製造例 1	1.35	A	0.03	0.04	A	1.37	A	0.05	0.03
実施例 26	H	4.9	0.5	10	製造例 1	1.35	A	0.08	0.09	A	1.38	A	0.12	0.13
実施例 27	H	4.9	1.8	40	製造例 1	1.41	A	0.05	0.06	A	1.42	A	0.07	0.09
実施例 28	H	4.9	3.0	75	製造例 1	1.44	A	0.03	0.06	A	1.43	A	0.04	0.08
実施例 29	I	8.8	0.5	20	製造例 1	1.34	A	0.08	0.08	B	1.39	A	0.08	0.10
実施例 30	I	8.8	1.8	60	製造例 1	1.37	A	0.04	0.05	B	1.39	A	0.05	0.05
実施例 31	I	8.8	3.0	95	製造例 1	1.34	A	0.05	0.03	B	1.36	A	0.05	0.06

[0318]<Example 32> In the used electrophotography device, in Example 1, as the toner application roller 35 in the developing container 32, It evaluated by performing image formation like Example 1 like Example 1 except for changing so that bias voltage may be impressed from the bias applying means which is not illustrated by this toner application roller 35 using the sponge roller of layer structure.

[0319]-300V was impressed to the developing roller 34 at the time of this development only for the dc component as developing bias voltage, and only the dc component was impressed to the toner application roller 35 -450V as spreading bias voltage.

[0320]When it was similarly estimated as Example 1, image concentration and fogging control were stabilized, it is good, and cleaning defect was not generated, either, but the outstanding imaging quality was acquired. Matching with an image forming device was also good.

[0321]<Example 33> Polymerization toner A manufactured in the example A of polymerization toner manufacture was used for the development counter 57 of the image forming device shown in drawing 4, and image formation was performed.

[0322]The cleaner which has a cleaning member which contacts the photo conductor surface as the 1st cleaning means for removing the toner which remains on the photo conductor surface after the 1st transfer process at an image forming device as shown in drawing 4 is formed between the 1st transfer section and the charging part charged in a photo conductor.

After the 2nd transfer process, from the 2nd transfer section, the cleaner which has a cleaning member which contacts an intermediate transfer body surface as the 2nd cleaning means for removing the toner which remains in an intermediate transfer body surface is the downstream, and is formed in the downstream by the 1st transfer section.

[0323]As the development counter 57, the thing of the composition of the development counter 8 shown in drawing 2 and drawing 3 was used.

[0324]The middle resistance rubber roller (16 phi) which consists of silicone rubber which distributed carbon black and adjusted resistance was made into the toner support 9, and the photo conductor was contacted. The surface move direction and rotary peripheral speed of the toner support 9 are the direction in the contacting parts on the surface of a photo conductor.

It drives so that it may become 150% to this photo conductor rotary peripheral speed.

That is, the peripheral speed of toner support is 120 mm/s, and the relative velocity to the photo conductor surface is 80 mm/s.

[0325]As a means to apply a toner to toner support, the sponge roller of monolayer composition was formed as the spreading roller 12, and this toner support was made to contact. In the contact portion, the toner was applied on toner support by making it rotate so that the move direction of the surface of a spreading roller may move to the move direction and counter direction of toner support. The braid 16 made from stainless steel which carried out the coat of the resin for coated layer control of this toner support top toner was attached.

[0326]As a photo conductor, the toner set up the image formation condition using the toner A using the photo conductor 1 manufactured in (the example 1 of photo conductor manufacture) satisfy the following developing

conditions and transferred bodies.

[0327]

photo conductor dark space potential: -700V photo conductor bright section potential: -- developing bias:-450V (only dc component) impressed to -150V developing roller

Bias impressed to a toner application roller: -300V (only dc component)

Transfer bias:300V impressed to intermediate transfer nature by the 1st transfer process (only dc component)

Transfer bias:1000V impressed to a transfer roller by the 2nd transfer process (only dc component)

[0328]Heat fixing of the toner image transferred on the recording material by the above-mentioned image formation condition was carried out to the recording material with a following heat fixing device.

[0329]The anchorage device of the hot calender roll method without an oil application function was used for the heat fixing device 70. At this time, the top tread roller 68 and the lower roller 69 used what has a surface layer of fluororesin, and the diameter of the roller was 55 mm. Fixing temperature set 140 ** and nip width as 7 mm.

[0330]Although the continuation image output test of 2000 sheets was done and image evaluation was performed, supplying a toner using the image forming device of the above-mentioned composition, image concentration, spilling control, fogging control, and transfer nature are good, and did not generate cleaning defect, either, but acquired imaging quality equivalent to the first stage. Although the photo conductor, the developing roller, and the intermediate transfer body were observed, it did not need for there to be also no weld and to exchange.

[0331]

[Effect of the Invention]According to the synergistic effect of the electrification control effect by good distribution of carbon black by having used together specific carbon black of this invention, and a specific azo iron complex compound, and the electrification control effect which controls superfluous electrification of the azo iron complex compound itself. The developing characteristic outstanding also in one ingredient of contact development by the good electrification controllability of the toner on the toner support by which superfluous electrification was controlled is acquired.

[0332]Therefore, the electrification quantity of the development toner on a photo conductor can be controlled properly, the fall of the cleaning nature by superfluous electrification of a transfer residual toner can be prevented, and the cleaning nature of the high toner of a degree of sphericity also improves substantially like the conventionally difficult toner manufactured with the suspension polymerization method.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing typically the image formation method using one ingredient of contact developer used as an example of the example of the image formation method of this invention.

[Drawing 2]It is a figure showing the image formation method using one ingredient of contact developer used as an example of further others of the image formation method of this invention in a mimetic diagram.

[Drawing 3]It is an enlarged drawing of the development counter of the image forming device shown in drawing 2.

[Drawing 4]It is a figure showing typically the image forming device using an intermediate transfer body.

[Drawing 5]It is an explanatory view of the isolated dot pattern for evaluating resolution.

[Drawing 6]It is a figure showing viscosity change when carbon black and the azo iron complex compound concerning this invention are distributed in styrene.

[Drawing 7]In carbon black concerning this invention, it is a figure showing the oil absorption of carbon black when a constant rate of azo iron complex compounds are added and it distributes in styrene, and the relation of viscosity.

[Drawing 8]It is a mimetic diagram showing an example of the section of the particle toner which has included the wax component.

[Drawing 9]It is a rough explanatory view of the measuring device for measuring the electric resistance value of a developing roller.

[Description of Notations]

30 Toner

31 Charged roller

32 Developing container

33 Toner regulating blade

34 toner support (elastic roller)

35 Toner application roller

36 Photo conductor (image support)

37 Transfer roller

38 Transfer material

39 Cleaning member

40 Laser beam (exposure)

41 Bias applying means

43 Fixing assembly

[Translation done.]

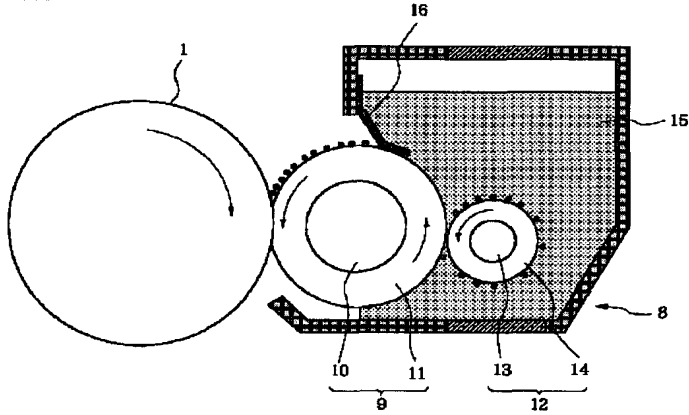
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

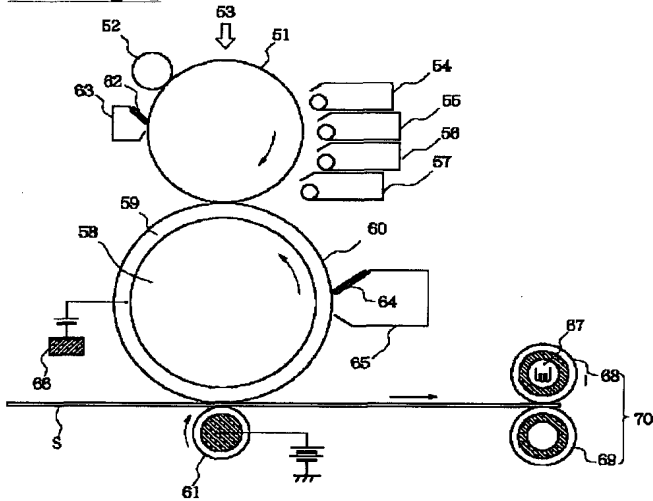
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

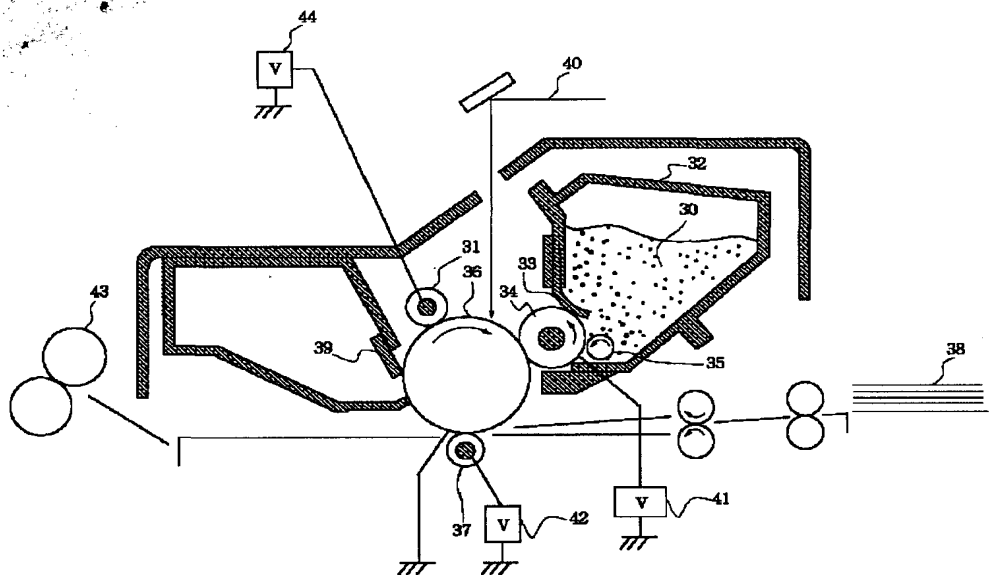
[Drawing 3]



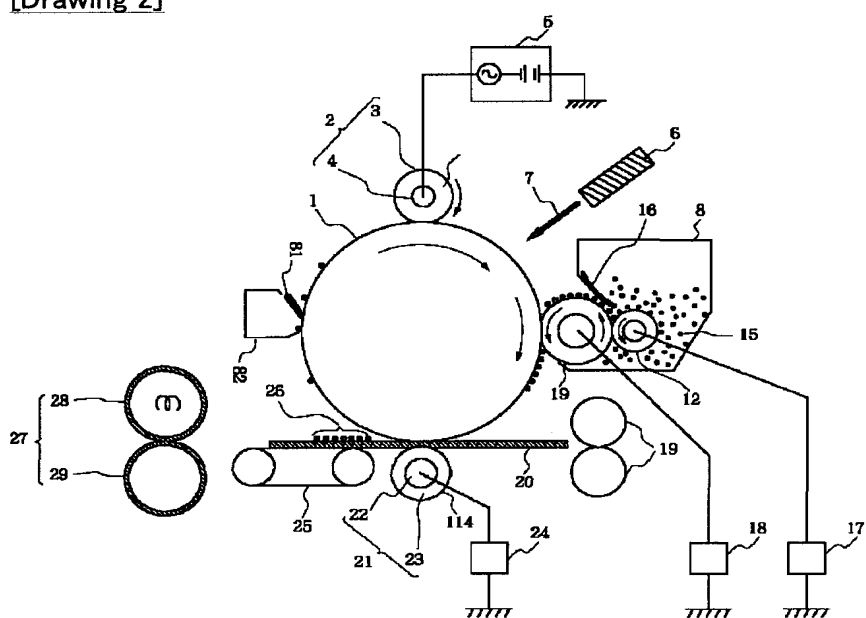
[Drawing 4]



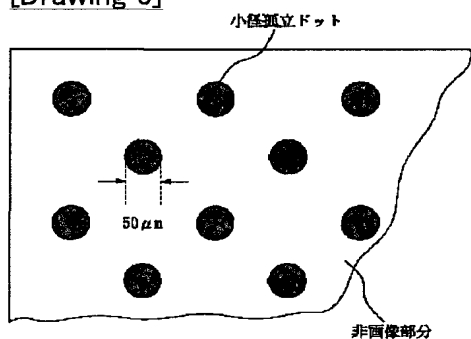
[Drawing 1]



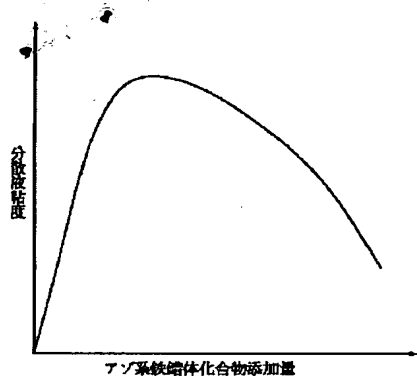
[Drawing 2]



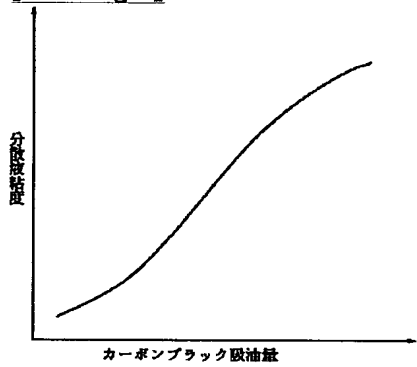
[Drawing 5]



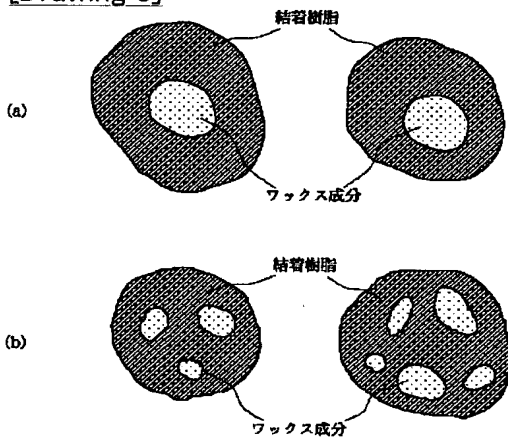
[Drawing 6]



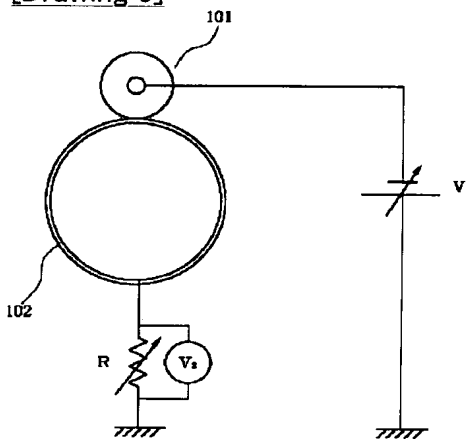
[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Drawing 9]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-15204

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/08

3 6 1

5/04

5/04

9/08

3 1 1

9/08

3 1 1

9/097

15/02

1 0 2

9/08

15/08

5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-118471

(22) 出願日

平成10年(1998) 4月28日

(31) 優先権主張番号

特願平9-111991

(32) 優先日

平 9 (1997) 4 月30日

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 橋本 昭

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72) 発明者 大野 学

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 丸島 徹一

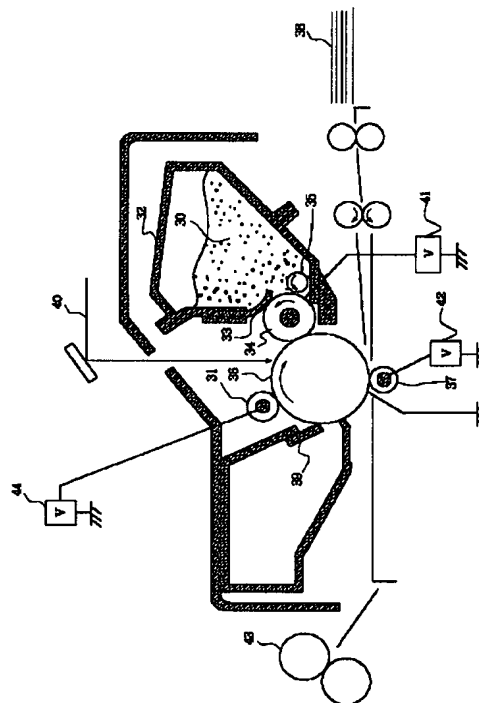
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 感光体上の現像トナーの帯電量を適正に制御し、転写残トナーの過剰帯電によるクリーニング性の低下を防止できる画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する工程；帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する工程；該静電潜像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する工程；該像担持体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する工程；及び転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去する工程；を有する画像形成方法において、該トナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が成し遂げられ、該トナーは、結着樹脂、特定のカーボンブラック及び特定のアゾ系鉄化合物を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；

(b) 帯電された像担持体に露光によって静電潜像を形成する露光工程；

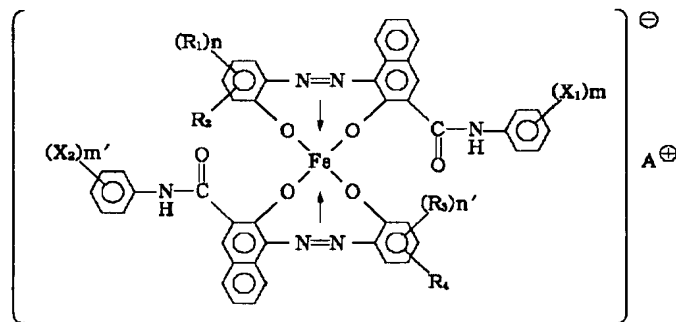
(c) 該静電潜像をトナー担持体の表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；

(d) 該像担持体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する転写工程；及び

(e) 転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去するクリーニング工程；

を有し、クリーニングされた像担持体を用いて上記

一般式 (1)



〔式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなるグループから選択されるメンバーを示し、 X_1 と X_2 は同じ又は異なっており、 m および m' は1～3の整数を示し、 R_1 及び R_3 は水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基及びハロゲン原子からなるグループから選択されるメンバーを示し、 R_1 と R_3 は同じ又は異なっており、 n および n' は1～3の整数を示し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を示し、 A^+ はアンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びそれらの混合イオンからなるグループから選択されるカチオンイオンを示す。〕で示される化合物を有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該カーボンブラックは、25～55 nmの平均一次粒径を有していることを特徴とする請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該カーボンブラックは40～150 ml/100 gのDBP吸油量を有していることを特徴とする請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該カーボンブラックは、100 m²/g以下の窒素吸着による比表面積及び2%以下の揮発分を有していることを特徴とする請求項目1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

(a) 乃至 (e) の工程を繰返す画像形成方法において、

該トナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が成し遂げられ、

該トナーは、結着樹脂、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有しており、

該カーボンブラックは、25～80 nmの平均一次粒径を有しており、

該アゾ系鉄化合物は、下記一般式 (1)

【外1】

【請求項5】 該トナー粒子は、カーボンブラックの含有量A重量%とアゾ系鉄化合物の含有量B重量%とが、下記条件

$$2 \leq A/B \leq 3.5$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該トナーは、形状係数SF-1及びSF-2が下記関係

$$100 < SF-1 \leq 160$$

$$100 < SF-2 \leq 140$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該トナーは、形状係数SF-1及びSF-2が下記関係

$$100 < SF-1 \leq 140$$

$$100 < SF-2 \leq 120$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該トナー粒子は、重合性単量体、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で重合することにより製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項9】 該トナー粒子は、重合性単量体、該カーボンブラック、該アゾ系鉄化合物、離型剤及び極性樹脂を少なくとも含有する重合性単量体組成物を水系媒体中

で重合することにより製造されたものであることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該重合性単量体組成物は、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物を第1の重合性単量体に分散させた分散液を少なくとも第2の重合性単量体と混合して調整されたものであることを特徴とする請求項8に記載の画像形成方法。

【請求項11】 該重合性単量体組成物は該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物を第1の重合性単量体に分散させた分散液を少なくとも第2の重合性単量体、該離型剤及び該極性樹脂と混合して調整されたものであることを特徴とする請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項12】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのワックスを含有しており、該トナー粒子は、該離型剤のコア部及び該コア部の表面を被覆する結着樹脂を有するシェル部を有するコア／シェル構造を有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのワックス及び極性樹脂を含有しており、該トナー粒子は、該離型剤のコア部及び該コア部の表面を被覆する結着樹脂を有するシェル部を有するコア／シェル構造を有しており、該シェル部の表面部分には、該極性樹脂を有する外殻樹脂層が形成されていることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのワックスを2〜30重量％該トナー粒子の重量基準で含有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのワックスを2〜25重量％該トナー粒子の重量基準で含有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのワックスを重量基準で2〜30重量％及び極性樹脂を1〜20重量％、それぞれ該トナー粒子の重量基準で含有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 該トナー粒子は、結着樹脂、該カーボンブラック及び該アゾ系鉄化合物に加えて、離型剤としてのDSC測定による吸熱曲線において40℃〜90℃の温度領域に最大吸熱ピークを有するワックスを有していることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項18】 該トナー粒子の樹脂成分は、THF（テトラヒドロフラン）に不溶なC成分及びTHFに可溶な成分を有しており、該THFに可溶な成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）で測定される分子量分布において、分子量1,000,000未満のA成分及び分子量1,000,000以上のB成分を有しており、該トナー粒子の樹脂成分の重量を基準として、該A成分の含有量（ W_A ）、該B成分の含有量（ W_B ）及び該C成分の含有量（ W_C ）が下記条件

$$30 \leq W_A \leq 95$$

$$0 \leq W_B \leq 20$$

$$0 \leq W_C \leq 70$$

$$5 \leq W_B + W_C \leq 70$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項19】 該トナー粒子の樹脂成分は、THF（テトラヒドロフラン）に不溶なC成分及びTHFに可溶な成分を有しており、該THFに可溶な成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）で測定される分子量分布において、分子量1,000,000未満のA成分及び分子量1,000,000以上のB成分を有しており、該トナー粒子の樹脂成分の重量を基準として、該A成分の含有量（ W_A ）、該B成分の含有量（ W_B ）及び該C成分の含有量（ W_C ）が下記条件

$$50 \leq W_A \leq 90$$

$$1 \leq W_B \leq 20$$

$$1 \leq W_C \leq 70$$

$$10 \leq W_B + W_C \leq 50$$

を満たしていることを特徴とする請求項1乃至17のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 該トナー粒子の樹脂成分は、THFに可溶な成分を有しており、該THFに可溶な成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）で測定される分子量分布において、9000〜1,000,000の数平均分子量（ M_n ）及び5〜500の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）を有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項21】 該トナー粒子の樹脂成分は、THFに可溶な成分を有しており、該THFに可溶な成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）で測定される分子量分布において、10000〜500,000の数平均分子量（ M_n ）及び7〜400の重量平均分子量（ M_w ）と数平均分子量（ M_n ）との比（ M_w/M_n ）を有していることを特徴とする請求項1乃至19のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 該トナーは、該トナー粒子表面を該無機微粉体を有する外添剤によって被覆する外添剤被覆率5〜99％を有するを満たしていることを特徴とする請求項1乃至21のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 該外添剤は、金属酸化物、窒化物、炭化物、金属塩、脂肪酸金属塩、カーボンブラック及びシリカからなるグループから選択される微粒子を含むことを特徴とする請求項22に記載の画像形成方法。

【請求項24】 該無機微粉体は、シリカ、アルミナ、チタニア及びそれらの複酸化物からなるグループから選択される微粒子を含むことを特徴とする請求項1乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 該無機微粉体は、BET法による比表面積 $30\text{m}^2/\text{g}$ を有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 該無機微粉体は、BET法による比表面積 $50\sim400\text{m}^2/\text{g}$ を有することを特徴とする請求項1乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項27】 該トナー、該トナー粒子100重量部に対して該無機微粉体を0.1～8重量部含有していることを特徴とする請求項1乃至26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 該無機微粉体は、少なくともシリコンオイルで処理されていることを特徴とする請求項1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 該像担持体は、電子写真用感光体からなり、該感光体表面は、85度以上の水に対する接触角を有していることを特徴とする請求項1乃至28のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項30】 該感光体の表面には、フッ素原子を含有する化合物粉体を樹脂中に分散させた表面層が形成されていることを特徴とする請求項29に記載の画像形成方法。

【請求項31】 該フッ素原子を含有する化合物粉は、フッ素樹脂粉体を有することを特徴とする請求項30に記載の画像形成方法。

【請求項32】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動方向は、像担持体の表面の移動方向と同方向に設定されていることを特徴とする請求項1乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 現像工程において、現像領域におけるトナー担持体の表面の移動速度が、像担持体の表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度に設定されていることを特徴とする請求項32に記載の画像形成方法。

【請求項34】 現像工程において、該トナー担持体に担持されているトナーにトナー層厚規制部材を当接させることにより、該トナー担持体の表面にトナー層厚が規制されたトナー層が形成されることを特徴とする請求項1乃至33のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項35】 該トナーは、現像器中に保有されており、該現像器中に保有されているトナーは、該トナー担持体にトナーを供給するためのトナー供給部材によって該トナー担持体に供給されることを特徴とする請求項1

乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 該トナー供給部材は、トナー担持体の表面に当接するトナー塗布ローラーであり、該トナー塗布ローラーの表面の移動方向は、該トナー担持体の表面の移動方法と逆方向に設定されていることを特徴とする請求項35に記載の画像形成方法。

【請求項37】 該トナー担持体には、該静電潜像の現像時に現像バイアス電圧が印加されており、該トナー塗布ローラーには、該トナー担持体へのトナー供給時に塗布バイアス電圧が印加されていることを特徴とする請求項36に記載の画像形成方法。

【請求項38】 該トナー塗布ローラーに印加する塗布バイアス電圧は、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧よりも絶対値で大きく設定されており、該トナー塗布ローラーは、該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項39】 該像担持体上の静電潜像の明部電位が絶対値で $0\sim250\text{V}$ を有し、暗部電位が絶対値で $300\sim1000\text{V}$ を有し、該トナー塗布ローラーに印加する塗布バイアス電圧が絶対値で $100\sim900\text{V}$ を有し、該トナー担持体に印加する現像バイアス電圧が絶対値で $100\sim900\text{V}$ を有し、該塗布バイアス電圧は、該現像バイアス電圧よりも絶対値で $10\sim400\text{V}$ 大きく設定されており、該トナー塗布ローラーは該トナー担持体の表面にトナーを供給し、且つ現像後に該トナー担持体の表面に残存するトナーをはぎ取ることを特徴とする請求項37に記載の画像形成方法。

【請求項40】 転写工程において、外部から電圧が印加された転写部材を該転写材を介して該像担持体に当接させることによって、該像担持体に形成されている該トナー像を該転写材に転写することを特徴とする請求項1乃至39のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項41】 該転写工程において、該転写材として記録材を用い、該像担持体の表面に形成されているトナー像は、記録材に転写され、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求項1乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項42】 該転写工程において、該転写材として中間転写体を用い、該像担持体に形成されている該トナー像を該中間転写体に転写する第1の転写が行われ、該中間転写体に転写された該トナー像を記録材に転写する第2の転写が行われ、該記録材に転写された該トナー像は、該記録材に定着されることを特徴とする請求項1乃至40のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項43】 帯電工程において、外部から電圧が印加された帯電部材を該像担持体に当接させることによって、該像担持体の帯電が行われることを特徴とする請求項1乃至42のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項44】 帯電工程において、直流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項43に記載の画像形成方法。

【請求項45】 帯電工程において、直流電圧及び該直流電圧印加における放電開始電圧の2倍未満の交流電圧が該帯電部材に外部から印加されることを特徴とする請求項43に記載の画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法又は磁気記録法を利用した画像形成方法に関するものである、詳しくは、本発明は、感光体上にトナー像を形成後、トナー像を転写材上に転写して画像形成する、複写機、プリンター、ファックスの如き画像形成装置に用いられる画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで電氣的潜像をトナーを用いて現像を行なって可視像とし、必要に応じて紙などの転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して定着画像を得るものである。この際、転写後に転写材に転写せずに感光体上に残余したトナーは種々の方法でクリーニングされる。

【0003】電氣的潜像を可視化する方法としては、カスケード現像法、磁気ブラシ現像法、非磁性一成分現像方法、加圧現像方法が知られている。さらには、磁性トナーを用い、中心に磁極を配した回転スリーブを用い感光体上とスリーブ上の間を電界にて飛翔させる磁性一成分現像方法も用いられている。

【0004】プリンター装置はLED、LBPプリンターが最近の市場の主流になっており、技術の方向としてより高解像度即ち、従来240dpi又は300dpiであったものが400dpi、600dpi又は1200dpiとなって来ている。従って現像方式もこれにともなってより高精細が要求されてきている。複写機においても高機能化が進んでおり、そのためデジタル化の方向に進みつつある。デジタル方式において静電荷像をレーザーで形成する方法が主である為、やはり高解像度になってきており、よって、プリンターと同様に高解像・高精細の現像方式が要求されてきている。

【0005】このためトナーの小粒径化が進んでおり、特開平1-112253号公報、特開平1-191156号公報、特開平2-214156号公報、特開平2-284158号公報、特開平3-181952号公報、特開平4-162048号公報では特定の粒度分布の粒径の小さいトナーが提案されている。

【0006】近年、半導電性の現像ローラーまたは、表面に誘電層を形成した現像ローラーを用いて感光体表面

層に押し当てる構成にて現像を行う所謂接触一成分現像方法が提案されている。

【0007】一成分現像方法において、感光体とトナー担持体が距離をもつと、感光体上の静電潜像のエッジ部に電氣力線が集中し、電氣力線に沿ってトナーが現像されるために画像のエッジ部にトナーが偏って現像されるエッジ効果によって画像の品位が低下し易い。

【0008】感光体とトナー担持体を非常に近づけることにより、このエッジ効果を防止するが、感光体、トナー担持体間の隙間を機械的に設定する、つまり、トナー担持体上トナー層の厚みよりも隙間を小さく設定することは困難である。

【0009】したがって、トナー担持体を感光体に押し当て現像を行なう接触一成分現像方法を用いて、エッジ効果を防止することになる。しかしながら感光体表面移動速度に対し、トナー担持体表面移動速度が同じであると、感光体上潜像を可視化した場合、満足できる画像は得られない。よって、接触一成分現像方法においては、感光体表面移動速度に対する、トナー担持体表面移動速度に差を持たせることにより、感光体表面の潜像に対し、トナー担持体上の一部のトナーが現像され、別の一部のトナーが剥ぎ取られ、その結果、潜像に非常に忠実なエッジ効果のない現像画像が得られる。

【0010】このような接触一成分現像方法においては、感光体表面をトナー及びトナー担持体により擦る構成が必須であり、このために長時間使用によるトナー劣化、トナー担持体表面劣化、感光体表面劣化又は磨耗が生じ易いことから、耐久特性の劣化が問題点として残り、この改善方法が望まれていた。したがって、接触一成分現像方法においては、このような理由により、装置の耐久特性を改良する必要がある、さらに装置により負荷のかかる高速化が難しいという本質的課題を有している。

【0011】Japan Hardcopy'89論文集 25～28頁に接触型一成分非磁性現像方式の検討がなされている。しかしながら、その耐久特性については触れられていない。

【0012】FUJITSU Sci. Tech. J., 28, 4, pp. 473-480 (December 1992)には、一成分接触現像方法を用いたプリンターの概要が報告されている。しかしながら、その耐久特性については充分ではなくさらなる改善の余地がある。

【0013】特開平5-188765号公報及び特開平5-188752号公報には、一成分接触現像方法に関する技術が開示されているが、耐久性改善のための技術は開示されていない。

【0014】近年では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した一次帯電工程及び転写工程において、感光体表面に帯電部材を当接させて帯

電を行なう接触帯電方法及び感光体表面に転写材を介して転写部材を当接させて転写を行なう接触転写方法が主流となりつつある。

【0015】このような接触帯電方法及び接触転写方法としては、例えば、特開昭63-149669号公報や特開平2-123385号公報に提案されている。これらは、感光体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該感光体を一様に帯電し、次いで露光、現像工程によってトナー像を得た後、該感光体に電圧を印加した別の導電性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該感光体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て複写画像を得るものである。

【0016】しかしながら、このような接触転写方法においては、転写部材が転写時に転写材を介して感光体に当接されるため、感光体上に形成されたトナー像を転写材へ転写する際にトナー像が圧接され、所謂転写中抜けと称される部分的な転写不良の問題が生じる。

【0017】さらに、トナーが小径化するに従い、転写でトナー粒子にかかるクーロン力に比して、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力やファンデルワールス力など）が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向があった。

【0018】従って、このような画像形成方法に用いられるトナーと感光体とは、離型性に優れていることが要求されていた。

【0019】感光体からのトナーの離型性を高め、トナーの転写性を向上させるために、懸濁重合法で製造した球形に近いトナーを用いることが、特開平7-209952号公報（対応米国特許第5659857号明細書）に開示されている。懸濁重合法により製造したトナーは、古くから提案されている。（例えば特公昭36-10231号公報）。この懸濁重合法においては重合性単量体および着色剤（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調整した後、この単量体組成物を分散安定剤を含有する連続層（例えば水相）中に適当な攪拌器を用いて分散し、重合反応を行なわせ、所望の粒径を有するトナー粒子を得るものである。

【0020】この懸濁重合法では、水のごとき極性の大きな分散媒中で単量体組成物の液滴を生成せしめるため、単量体組成物に含まれる極性基を有する成分は水相との界面である表層部に存在しやすく、非極性の成分は表層部に存在しないという所謂コア／シェル構造や海島構造を有する球形トナーを製造することが出来る。

【0021】重合法によるトナーは離型剤であるワックス成分の内包化により、低温定着性及び耐ブロッキング性と耐高温オフセット性との相反する性能を両立することが可能となってきている。

【0022】このようなトナーを使用すると表面への着

色剤の露出が生じにくく、均一な摩擦帯電性を有するという利点がある。さらに、分級工程を省略することも可能となるため、エネルギーの節約、時間の短縮、工程収率の向上の如き製造コスト削減効果大きい。

【0023】しかし、この方法によって得られるトナーの形状が実質的に真球状であることから 上述の電子写真プロセスのうちのクリーニング、とりわけブレードクリーニングを行う際にトナー粒子のすりぬけによるクリーニング不良が発生し、複写画の品質を著しく損うことがある。

【0024】特に非磁性一成分接触現像においては、感光体上に現像されたトナーの帯電量が高く、トナー粒子の感光体への付着力（鏡像力）が大きくなってきて結果として転写残トナーが増加する傾向がある。転写残トナーの帯電量も高くなる傾向にあり、やはりトナー粒子の感光体への付着力が大きくなってきてクリーニングの際にクリーニング不良が発生し易いという問題があった。

【0025】トナー中に黒色の着色剤としてカーボンブラックを含有させることも広く知られている。カーボンブラックは、一次粒径、比表面積、ストラクチャー構造、表面性（表面に有する官能基等）の如き物性により、その分散性が大きく影響されることが知られており、トナーにカーボンブラックを含有させる場合にも、その選定がトナー特性に大きく影響することが知られている。

【0026】例えば、カーボンブラックは他の顔料と比較して一次粒径が小さく、比表面積が大きく、更にストラクチャー構造をとっているため、非常に分散しづらい。トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性が不十分であると、トナーの帯電性を損ない、現像時にカブリを生じるといった悪影響が生じることに加え、更に、トナー粒子の着色力の低下のための画像濃度薄めやトナー消費量の増大という他の悪影響も生じる。

【0027】前記重合法で顔料にカーボンブラックを使用してトナーを作製する際には、更なる問題が発生する。

【0028】第一に、カーボンブラックは表面にキノン基の如き、単量体の重合性を阻害する官能基を持つため、重合法でトナーを製造する場合に重合速度が遅くなり重合度が上がらず、造粒時に粒子が不安定となり凝集・合一を引き起こし、粒子として取り出すことが困難になる。

【0029】第二に、重合性単量体およびカーボンブラック（更に必要に応じて重合開始剤、架橋剤、荷電制御剤、その他の添加剤）を均一に溶解または分散せしめて単量体組成物を調整する際、カーボンブラックが単量体組成物中で分散しづらく、この単量体組成物を水素媒体中で懸濁分散させてトナー粒子を製造した場合トナー粒子内でカーボンブラックが偏在したり、カーボンブラックを含有していないトナー粒子が発生し易くなる。

【0030】第三に、カーボンブラックは導電性があるために、トナーの表面の電荷がリークし易く、トナーの帯電性に大きく影響を及ぼす。各トナー粒子ごとのカーボンブラックの含有量、分散性、及び凝集の有無のばらつきは、トナー粒子の帯電性のばらつきとなり、現像効率の低下、カブリの増加の原因となる。

【0031】このような各トナー粒子間ごとのカーボンブラックの含有量、分散及び凝集のばらつき、粒子内での偏在が、所望の帯電量よりも大幅に高帯電量なトナー粒子及び低帯電量なトナー粒子を生じさせることとなり、トナーの帯電性を不安定にする。特に非磁性一成分接触現像においては、低帯電量なトナー粒子が多くなると、トナー担持体上に静電的に付着、保持されずに飛散して、装置内、画像を汚す、いわゆるトナー飛散、或いは画像上のカブリを生じ易くなる。必要以上に高帯電量なトナー粒子は、感光体への付着力（鏡像力）が大きくなるため転写残トナーが増加し、転写残トナーの帯電量も高くなる傾向があり、クリーニングの際にクリーニング不良が発生し易くなる。さらには、他のトナー粒子の帯電を阻害してトナー全体としての帯電量を低下させ、トナー飛散、カブリの原因となり易い。

【0032】トナー中に荷電制御剤としてアゾ系鉄錯体化合物を含有させることも知られている。

【0033】特開平7-281485号公報では、非磁性一成分現像方法で、トナーに特定のアゾ系鉄錯体化合物を含有させ、帯電性を改良した懸濁重合トナーを用いる提案がなされている。しかしながら、トナーの重合性及び帯電性に大きく影響するカーボンブラックについては検討されていない。

【0034】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、感光体上に静電潜像を形成し、この静電潜像の現像工程に際し、感光体の表面とトナー担持体上のトナー層とが接触し、かつ感光体の表面とトナー担持体の表面とが相互に移動することにより、静電潜像の現像が成し遂げられる接触一成分現像方式を用いた画像形成方法において、トナー劣化を改善する技術を開示することにある。

【0035】本発明の目的は、トナー担持体表面劣化を改善する技術を開示することにある。

【0036】本発明の目的は、ブレードクリーニングにおいてもクリーニング不良を生じない画像形成方法を提供することにある。

【0037】本発明の目的は、装置の高速化が可能な画像形成方法を提供することにある。

【0038】本発明の目的は、定着性と耐オフセット性を向上し、且つ高品質な画像を長期にわたって安定して実現する耐久性を両立した画像形成方法を提供することにある。

【0039】さらに本発明の目的は、接触帯電部材を用いた帯電方法においても、帯電不良を生じることなく、長期にわたって安定した画像が得られる画像形成方法を提供することにある。

【0040】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明の構成により達成される。

【0041】本発明は、

(a) 静電潜像を担持するための像担持体を帯電する帯電工程；

(b) 帯電された像担持体に像露光によって静電潜像を形成する露光工程；

(c) 該静電潜像をトナー担持体に表面に担持されているトナーによって現像し、トナー像を形成する現像工程；

(d) 該像担持体の表面に形成されたトナー像を転写材に転写する転写工程；及び

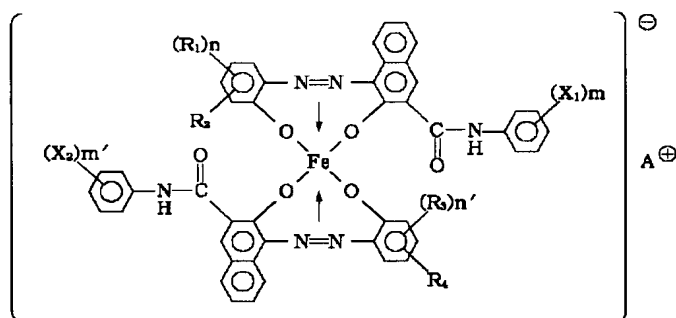
(e) 転写工程後に該像担持体表面に残存しているトナーをクリーニング除去するクリーニング工程；

を有し、クリーニングされた像担持体を用いて上記

(a)乃至(e)の工程を繰返す画像形成方法において、該トナー担持体の表面に担持されているトナーによって形成されるトナー層が該像担持体の表面に接触することにより、該静電潜像の現像が成し遂げられ、該トナーは、結着樹脂、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物を少なくとも含有するトナー粒子と無機微粉体とを有しており、該カーボンブラックは、25～80nmの平均一次粒径を有しており、該アゾ系鉄化合物は、下記一般式(1)

【0042】

【外2】



【0048】この現像前クリーニング方式においては、転写部と帯電部との間に、像担持体の表面に当接し、かつ像担持体の表面に存在する転写残トナーを除去するためのクリーニング部材によるクリーニング部を設けることが、帯電部材に対する転写残トナーの影響を少なくできることから好ましい。

【0049】本発明において、現像前クリーニング方式に用いられるクリーニング部材としては、ブレード、ローラー、ファークラスシ又は磁気ブラシを用いることが出来る。これらのクリーニング部材の2種類以上を組み合わせ使用してもよい。

【0050】本発明者らは、一成分接触現像方式による画像形成方法にカーボンブラックを含有するトナーを適用する際、特定のカーボンブラック及び特定のアゾ系鉄化合物を使用することで、感光体上の現像トナーの帯電量を適正に制御し、転写残トナーの過剰帯電によるクリーニング性の低下を防止し得ることを見出した。

【0051】すなわち、転写残トナーが過剰に帯電してしまうと、感光体への転写残余のトナーの付着力が高いためにクリーニング性が低下し易い。特に、懸濁重合法の如き重合法によって作製されたトナーのように、トナー粒子の形状が球形に近い場合、クリーニング工程でのスクレイプ性の低下、クリーニング部材からのすり抜けが生じ易く、クリーニングに不利であり、さらに、転写残トナーの過剰帯電はクリーニング性を著しく低下させる。

【0052】転写残トナーの帯電は、転写バイアス条件、転写材の抵抗によっても大きく変化する。転写バイアスは一般にトナーの帯電極性とは逆極性の電圧が印加されるが、現像が正現像（トナー帯電極性と感光体帯電極性が逆）である場合、転写材が厚紙、OHTフィルムのように高抵抗なものであると、高い帯電を持ったトナー粒子が感光体との強い付着力によって転写されることなく、そのままの帯電極性でクリーニング工程へと進むことから、クリーニングしきれなくなり易い。

【0053】したがって、トナーとしては、感光体上の現像されたトナーの帯電量が適正に制御され、元々高い帯電量のトナーが感光体に現像されていないことが好ましい。

【0054】高い帯電量のトナーが感光体に現像されないようにするためには、トナーへの帯電付与或いはトナーの帯電性を押さえる必要があるが、トナーの帯電が十分でないとカブリ、トナー飛散、転写性の低下の如き弊害が生じ易くなる。

【0055】本発明の特定のカーボンブラックと、特定のアゾ系鉄化合物とを併用したトナーを用いることで、過剰な高帯電トナー粒子の生成を抑制し、適正な帯電量をトナーに持たせることが可能となった。これにより現像工程においても耐久性に優れた安定した性能を示す。これは、本発明の特定カーボンブラックと特定のアゾ系鉄化合物を併用したトナーが有するカーボンブラックの良好な分散による荷電制御効果と、アゾ系鉄化合物自体の過剰な帯電を抑制する荷電制御効果の相乗効果と考えられる。

【0056】現像が反転現像（トナー帯電極性と感光体帯電極性が同極性）の場合、転写材が薄紙のように電界

を通し易いものであると、転写バイアスによって逆極性に強く帯電されるトナー粒子ができ、この逆極性に強く帯電したトナー粒子は、やはり感光体との強い付着力をもちクリーニングしきれなくなり易い。

【0057】これに対し、本発明の特定のカーボンブラックと特定のアゾ系鉄化合物を併用したトナーを用いることで、過剰に逆極性に帯電したトナー粒子の生成を抑制することが可能となった。

【0058】転写バイアスによるトナー帯電の制御も、本発明の特定のカーボンブラックと特定のアゾ系鉄化合物を併用したことによるカーボンブラックの良好な分散による荷電制御効果と、アゾ系鉄化合物自体の過剰な帯電を抑制する荷電制御効果の相乗効果によってもたらされることが考えられる。

【0059】これらの理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らの知見によれば、本発明に用いられる特定のアゾ系鉄化合物が、トナーが過剰に高帯電量となること（いわゆるチャージアップ現象）を防止する効果で、転写工程でトナー極性と逆電界を印加されても、過剰な逆電荷をトナー粒子が保持しにくくしていることに加えて、アゾ系鉄化合物が分散剤としても機能し、カーボンブラックの分散性が向上した結果、各トナー粒子の摩擦帯電量が均一となることによるものと考えられる。

【0060】本発明の画像形成方法における特徴の一つは、粒径が25～80 nmであるカーボンブラックと、特定のアゾ系鉄化合物を併用したトナーを用いることである。

【0061】本発明者らは、一成分接触現像方式を用いた画像形成方法に特定のカーボンブラック及び特定のアゾ系鉄化合物を含有するトナーを用いることにより、現像工程で過剰に帯電しているトナー粒子が少なくなり、かつ転写工程で転写バイアスによって逆極性に強く帯電するトナー粒子が少なくなり、よって、クリーニング工程で良好なクリーニングを行なうことができることを見出した。

【0062】この理由については必ずしも明らかではないが、本発明者らの知見によれば、本発明に用いられる特定のアゾ系鉄化合物が、トナーが異常に高帯電量となる（いわゆるチャージアップ現象）ことを防止する効果で、転写工程でトナー極性と逆電界を印加されても、過剰な逆電荷をトナーが保持しにくくしていること、及びアゾ系鉄錯体化合物が分散剤としても機能し、カーボンブラックの分散性が向上した効果で、各トナー粒子ごとの帯電均一性が向上することの組合わせによるものと考えられる。

【0063】カーボンブラックの平均一次粒径が25 nmよりも小さいと、本発明で用いるアゾ系鉄化合物と併用した場合、一次粒径が微細なため、十分な分散が得られにくく、本発明の効果を得られない。更に、懸濁重合

法にてトナー粒子を製造する場合には、トナー粒度が粗粒化する傾向があり、使いこなすのが困難である。

【0064】カーボンブラックの平均一次粒径が80nmよりも大きい場合には、良好に分散してもトナーとしての着色力の不足から、低濃度の画像しか得られない、或いはトナー消費量が増大するという不都合が生ずる。

【0065】本発明においては、カーボンブラックの平均一次粒径は、25～55nmであることが好ましく、より好ましくは35～55nmであることが良い。本発明の特定のアゾ系鉄化合物と併用した場合、カーボンブラックの粒径がこの範囲にあると、転写残トナーの帯電部材による帯電極性及び帯電量を制御がより確実に且つ均一になされ、トナーの帯電量の安定性及びトナー着色力の面でもより有利である。

【0066】本発明におけるトナー中のカーボンブラックの平均一次粒径は、透過型電子顕微鏡で拡大した写真を撮影して測定することができる。

【0067】本発明に用いられるカーボンブラックは、DBP吸油量が好ましくは40～150ml/100g、より好ましくは50～140ml/100gであることが良い。

【0068】DBP吸油量が40ml/100g未満のストラクチャーの短いカーボンブラックを用いた場合には、トナーの帯電量が低くなりすぎる傾向にあり、DBP吸油量が150ml/100gを超えると強固な長ストラクチャーのためカーボンブラックの微細な分散が得られにくい。

【0069】カーボンブラックのDBP吸油量の測定は、「ASTM法D2414-79」に準拠して行う。

【0070】本発明に用いられるカーボンブラックは、窒素吸着による比表面積が100m²/g以下、好ましくは30～90m²/g、より好ましくは40～90m²/gであることが良くさらに、揮発分が2%以下、好ましくは0.1～1.8%、より好ましくは0.1～1.7%であることが良い。この本発明に係わるカーボンブラックは、通常トナーに多く用いられているカーボンブラックよりも比表面積が小さく、揮発分も少ない。

【0071】比表面積が小さく、かつ揮発分の少ないカーボンブラックは、重合阻害性の官能基が少ないことから、重合阻害性が低い利点があり、トナー中でのカーボンブラックの均一な分散にも有利である。

【0072】カーボンブラックの窒素吸着による比表面積が、100m²/gよりも大きくなると重合阻害性を生じ易くなる。カーボンブラックの揮発分が2%を超えると、表面に重合阻害性の官能基が多数存在するため好ましくない。

【0073】カーボンブラックの窒素吸着による比表面積の測定は、「ASTM法D3037-78」に準拠して行う。

【0074】カーボンブラックの揮発分の測定は、「J

ISK 6221-1982」に準拠して行う。具体的には、まず測定サンプルとするカーボンブラックを白金るつぼ又はそれと同形、同容量の落としふた付き磁器るつぼに、ふた下2mmを超えない程度まで打振して詰め、その質量を量る。これにふたをして電気炉に入れ、950±25℃で正確に7分間加熱した後取り出し、デシケーター中で室温になるまで放冷して加熱後の質量を量り、次の式によって揮発分を求める。

【0075】

【外3】

$$V = \frac{W_D - W_R}{W_D} \times 100$$

V：揮発分(%)

W_D：乾燥試料の質量(g)

W_R：加熱後の試料の質量(g)

【0076】トナーを重合法で製造する場合、本発明に係わるカーボンブラックと前記アゾ系鉄錯体化合物を重合性単量体中に前分散するマスターバッチ工程を行うことが、より高濃度でカーボンブラックを分散できるためせん断力がかかり易くなり、分散性向上の効果が大きくなるため好ましい。

【0077】図6は本発明に係わるカーボンブラック及びアゾ系鉄化合物をスチレン単量体中で分散したときの分散液の粘度変化を示す。図からも明らかなように、アゾ系鉄化合物を添加することにより分散液の粘度が飛躍的に増大し、高せん断力でカーボンブラックが安定して分散されることを示している。

【0078】図7において、粒径25～80nmのカーボンブラックにおいて、一定量のアゾ系鉄化合物を添加しスチレン単量体の中で分散したときのカーボンブラックの吸油量と分散液の粘度の関係を示す。この図から、40ml/100g以上の高吸油量のカーボンブラックの方が分散系の粘度が高く、分散性が良いことが示されている。しかしながら、カーボンブラックの吸油量が150ml/100gを超えると分散液の粘度が高くなりすぎ、重合時の造粒性を損ない易くなる。

【0079】本発明者らの検討によると、トナー粒子の重量に対して前記カーボンブラックの含有量A〔wt%〕と、前記アゾ系鉄錯体化合物B〔wt%〕が、好ましくは下記条件

$$2 \leq A/B \leq 35$$

を満たすことが良く、より好ましくは下記条件

$$3 \leq A/B \leq 35$$

を満たすことが良い。

【0080】カーボンブラックの含有量に対してアゾ系鉄化合物の含有量が少なすぎると、図7からも明かなように粘度が上がらず、カーボンブラックが安定して分散しない。この場合、時間の経過とともにカーボンブラックが沈殿し、この分散液を用いてトナーを製造すると着色力が上がらない。

【0081】カーボンブラックの含有量に対してアゾ系鉄化合物の含有量が多すぎると、アゾ系鉄化合物が二次凝集を起こし、分散性が低下するとともに、この二次凝集物が重合阻害を起こし、トナー粒子を良好に製造することが困難となる。

【0082】本発明において、トナー粒子のカーボンブラックの含有量は、好ましくは0.1～30重量%、より好ましくは1～20重量%、さらに好ましくは3～15重量%であることが良い。

【0083】本発明において、トナー粒子のアゾ系鉄化合物の含有量は、好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.1～10重量%、さらに好ましくは0.1～3.0重量%であることが良い。

【0084】トナー粒子のカーボンブラックの含有量が0.1重量%未満の場合には、トナーとしての着色力が低く、高画像濃度が得られ難い為、他の着色剤を併用する必要性を生じる為、好ましくない。又、30重量%を超える場合には、本発明で用いるアゾ系鉄化合物を使用しても、カーボンブラックの分散性が十分に均一にならず、カブリやトナー飛散が生じ易くなる。

【0085】トナー粒子のアゾ系鉄化合物の含有量が0.01重量%未満の場合には、分散液粘度が高がり易

く、カーボンブラックの分散性向上効果が充分に発揮されず、20重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、カーボンブラックの分散性向上効果が低下してしまう。

【0086】上述したように、本発明者らは、特定の吸油量範囲で適正なストラクチャーを有し、比表面積が小さく、揮発分も少ないカーボンブラックを特定のアゾ系鉄錯体化合物と併用することで、転写トナーの帯電部材通過時の帯電制御特性が、より改善されるトナーを得ることを見出した。

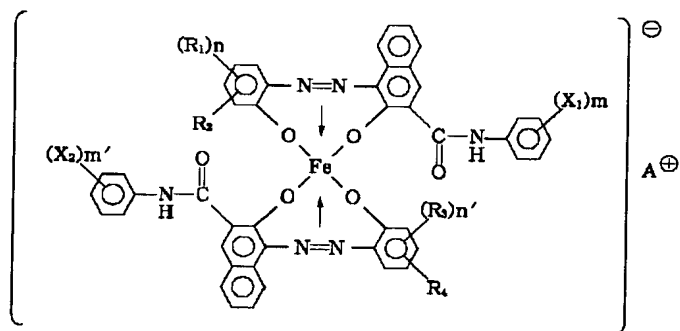
【0087】このようにして得られたトナーを、一成分接触現像方式の画像形成方法に適用することで、転写残トナー中の過剰な帯電量のトナー粒子の存在割合又は、逆極性の過剰な帯電量のトナー粒子の存在割合が少なくよって、クリーニング工程で感光体表面から転写残トナーを良好に除去することが可能であり、高品質な画像を形成することができる。

【0088】本発明で使用するアゾ系鉄化合物は、下記式(1)で示す構造を有している。

【0089】

【外4】

一般式(1)



〔式中、 X_1 および X_2 は水素原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなるグループから選択されるメンバーを示し、 X_1 と X_2 は同じ又は異なっており、 m および m' は1～3の整数を示し、 R_1 および R_3 は水素原子、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルキル基、 $C_2 \sim C_{18}$ のアルケニル基、スルホンアミド基、メシル基、スルホン酸基、カルボキシエステル基、ヒドロキシ基、 $C_1 \sim C_{18}$ のアルコキシ基、アセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基及びハロゲン原子からなるグループから選択されるメンバーを示し、 R_1 と R_3 は同じ又は異なっており、 n

および n' は1～3の整数を示し、 R_2 および R_4 は水素原子またはニトロ基を示し、 A^+ は、アンモニウムイオン、水素イオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン及びそれらの混合イオンからなるグループから選択されるカチオンイオンを示す。〕

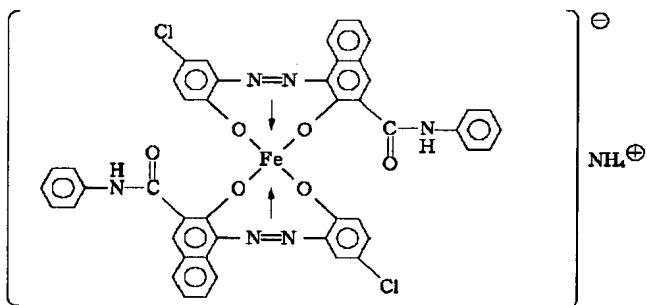
【0090】尚、本発明において、「低級」とは、炭素数1～6を意味する。

【0091】前記一般式のアゾ系鉄錯体化合物の代表的な具体例としては、次のような化合物が挙げられる。

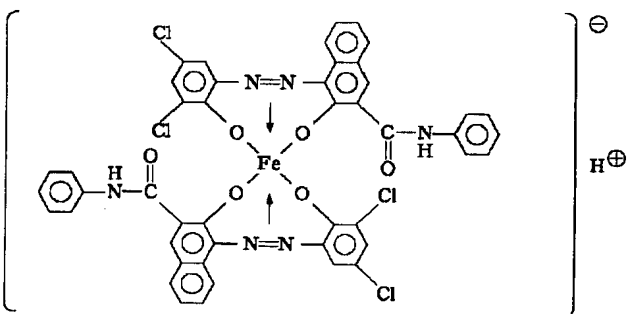
【0092】

【外5】

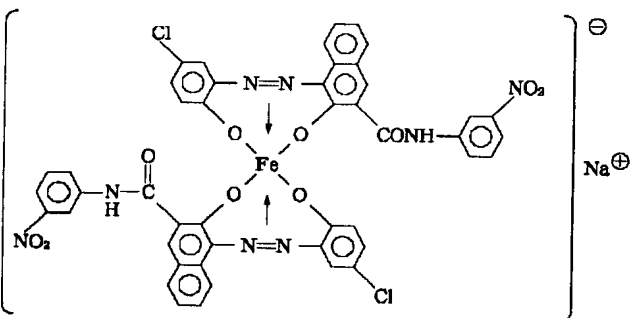
アゾ系鉄錯体化合物 (1)



アゾ系鉄錯体化合物 (2)



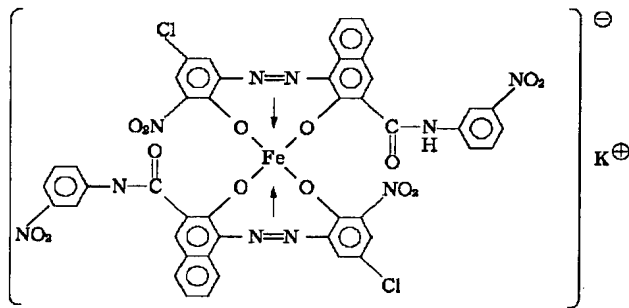
アゾ系鉄錯体化合物 (3)



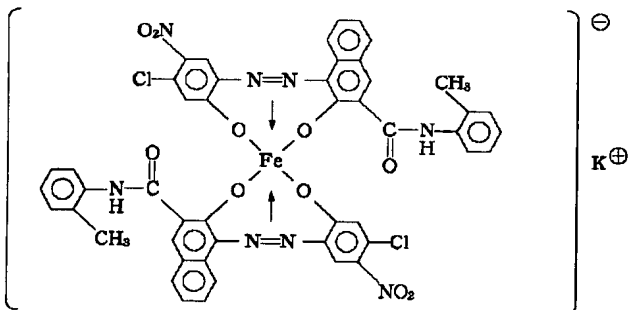
【0093】

【外6】

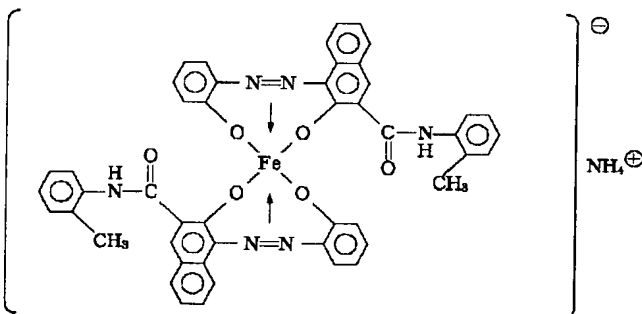
アゾ系鉄錯体化合物 (4)



アゾ系鉄錯体化合物 (5)



アゾ系鉄錯体化合物 (6)



【0094】上記アゾ系鉄錯体化合物は負荷電制御剤としても用いられる。該化合物は公知の方法により合成できる。

【0095】本発明において、トナーの形状は、多数枚の画出しにおけるトナー担持体上のトナー融着や帯電部材表面の汚染を改善する観点から、球形に近い形状であることが好ましい。トナーの形状を示す形状係数SF-1及びSF-2は好ましくはSF-1の値が $100 < SF-1 \leq 160$ であり、かつSF-2の値が $100 < SF-2 \leq 140$ が良く、さらに好ましくはSF-1の値が $100 < SF-1 \leq 140$ であり、かつSF-2の値が $100 < SF-2 \leq 120$ であることが、現像性を維持しながら転写性を向上させるために好ましい。

【0096】本発明において、形状係数を示すSF-1及びSF-2は、例えば日立製作所製FE-SEM (S-800)を用い1000倍に拡大した $2\mu\text{m}$ 以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行い下

式より算出し得られた値を形状係数SF-1、SF-2と定義する。

【0097】

【外7】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERI)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0098】形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの度合いを示し、形状係数SF-2はトナー粒子の凹凸の度合いを示している。

【0099】トナーの形状係数SF-1が160を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすく地カブリや反転カブリが生じや

すい。トナーの形状係数 $SF-2$ が140を超えると、感光体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、及び文字やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。

【0100】更に高画質化のため微小な潜像ドットの忠実に現像するために、トナー粒子は、重量平均径が $3\mu m \sim 9\mu m$ 、好ましくは $4\mu m \sim 8\mu m$ であり、個数分布における変動係数が35%以下、好ましくは25%以下であることが良い。重量平均径が $3\mu m$ 未満のトナー粒子においては、転写効率の低下から感光体や中間転写体上に転写残のトナー粒子が多く、さらに、カブリ、転写不良に基づく画像の不均一ムラの原因となりやすい。トナー粒子の重量平均径が $9\mu m$ を超える場合には、感光体表面、中間転写材等の部材への融着が起きやすい。トナー粒子の個数分布における変動係数が35%を超えると更にその傾向が強まる。

【0101】トナー粒子の個数分布における変動係数 A は下記式から算出される。

【0102】変動係数 $= [S/D_1] \times 100$

〔式中、 S は、トナー粒子の個数分布における標準偏差値を示し、 D_1 は、トナー粒子の個数平均粒径(μm)を示す。〕

【0103】トナー粒子の平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター $TA-II$ 型あるいはコールターマルチサイザー(コールター社製)等を用い、個数分布、体積分分布を出力するインターフェイス(日科機製)及びPC9801パーソナルコンピュータ(NEC製)を接続し、電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R-I(コールターサイエンティフィックジャパン社製)が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液100~150ml中に分散剤として界面活性剤(好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1~5ml加え、更に測定試料を2~20mg加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約1~3分間分散処理を行ない前記コールターカウンター $TA-II$ 型によりアパーチャーとして100 μm アパーチャーを用いて、2 μm 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分分布と個数分布とを算出した。それから、本発明に係わる体積分分布から求めた体積基準の重量平均粒径(D_4)、個数分布から求めた個数基準の個数平均粒径(D_1)を求めた。

【0104】本発明において、トナーの定着性及び耐オフセット性を向上させるために、離型剤をトナー粒子に添加することが好ましい。

【0105】本発明に用いられる離型剤としては、ASTM D3418-8に準拠し測定されたDSC曲線における主体吸熱極大ピーク値(融点)が、30~120℃より好ましくは40~90℃の範囲にある化合物が好ましい。ワックスの極大ピーク値(融点)が30℃未満であると離型剤の自己凝集力が弱くなり、結果として耐

高温オフセット性が弱くなり好ましくない。ワックスの極大ピーク値(融点)が120℃を超えると定着温度が高くなり、定着画像表面を適度に平滑化させることが困難となり混色性低下の点から好ましくない。

【0106】更に重合方法によりトナー粒子を得る場合においては、水系媒体中で造粒・重合を行うため、吸熱極大ピーク値(融点)が高いと主に造粒中に離型剤が析出してくるので好ましくない。

【0107】離型剤の極大ピーク値の温度(融点)の測定には、例えばパーキンエルマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウムの融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、温度20℃から180℃まで昇温速度10℃/minで測定を行う。

【0108】離型剤としては、パラフィンワックス、ポリオレフィンワックス、フィッシュートロピッシュワックスの如きポリメチレンワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸金属塩、長鎖アルキルアルコール、エステルワックス及びこれらの誘導体(例えばこれらのグラフト化合物又はブロック化合物)が挙げられる。特にエステルワックスは、トナー画像の加熱定着時にスチレンアクリル共重合体の如きトナーの結着樹脂の可塑剤として作用することから、定着性を高めることができる点でより好ましい。

【0109】本発明においては、トナーにコア/シェル構造をもたせ、シェル部分を重合により合成された重合体によって形成され、コア部分を離型剤としてのワックスで構成するようなトナーを本発明の画像形成方法に用いることにより、トナー粒子の劣化や画像形成装置への汚染を防止することが出来るので良好な帯電性が維持され、ドット潜像の再現に優れたトナー画像を長期にわたって形成し得ることが可能となる。また、加熱加圧定着時にはワックスが効率良く作用する為、低温定着性と耐高温オフセット性とを向上させることができるから好ましい。

【0110】本発明において、コア/シェル構造を有するトナーとは、離型剤としてのワックスによるコア部の表面を重合性単量体の重合によって合成された重合体によって形成されるシェル部が被覆している状態のトナーを意味する。

【0111】本発明において、トナーのコア/シェル構造は、トナー粒子の断面観察により確認することが出来る。

【0112】トナー粒子の断面を観察する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、40℃の雰囲気中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロームを用い薄片状のサンプルを

切り出し、透過電子顕微鏡（TEM）を用いトナー粒子の断面形態を観察する。ワックスと外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いることが好ましい。代表的な一例を図9に示す。

【0113】本発明において、離型剤のトナー粒子における含有量は、好ましくは2～30重量%、より好ましくは、2～25重量%であることが好ましい。離型剤の含有量が2重量%未満では定着性の改善が不十分であり、30重量%を超える場合は、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士の合一が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすく、本発明には不適当であった。

【0114】本発明においては、コア／シェル構造を有するトナーを製造する場合、シェル部が離型剤としてのワックスによるコア部内包化せしめるためシェル部を構成する樹脂に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。

【0115】本発明に用いられる極性樹脂としては、スチレンと（メタ）アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。

【0116】トナー粒子中極性樹脂の含有量は、好ましくは、1～20重量%、より好ましくは2～16重量%（トナー粒子の重量基準）であることが良い。

【0117】極性樹脂の含有量が1重量%未満の場合には、添加効果が十分に発現されず、又、20重量%を超える場合には、トナーの帯電特性に影響を及ぼすことが多く、特に高温高湿環境下でのトナーの帯電性の低下を招き易く、好ましくない。

【0118】本発明においては、トナーの表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。

【0119】該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されること、さらに定着性を損わない程度に架橋されていることが好ましい。この最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含まれていることが好ましい。

【0120】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0121】1. 重合反応後半、または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤を溶解、分散したモノマーを添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0122】2. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱により固着させる方法。

【0123】3. 必要に応じて、極性樹脂、荷電制御

剤、架橋剤を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0124】本発明において、着色剤及び重合性単量体と共に離型剤としてのワックス及び極性樹脂を含有する単量体組成物を水系媒体中で重合することによりトナー粒子を製造する重合法によって、ワックス及び極性機能を含有するトナー粒子を製造する場合には、製造されたトナー粒子はワックスによるコア部と、重合性単量体の重合により合成された重合体及び極性樹脂によって構成されるシェル部とを有するコア／シェル構造を有し、さらにシェル部の最外殻樹脂層に極性樹脂が位置する形態となる。したがって、このような形態のトナー粒子の場合には、着色剤として用いるカーボンブラックの表面には、極性基が存在しているため、カーボンブラックは非極性のワックス中には入り込まず、シェル部に位置することになり、トナー粒子中に均一にカーボンブラックが分散している形態のトナー粒子に比べて着色力が低下し易い傾向にあり、またシェル部の最外殻層には極性樹脂が位置するため、トナー粒子の表面部に位置するカーボンブラックの割合が少なくなることから、極性樹脂を含有しないトナー粒子に比べて、トナーの摩擦帯電性が低い傾向にある。

【0125】しかしながら、本発明においては、トナー粒子は、上述の如く、カーボンブラック及び特定のアゾ系鉄化合物を含有していることから、アゾ系鉄化合物によるカーボンブラックの分散性向上効果によりトナーの着色力の低下を抑制し、かつカーボンブラックの分散性向上効果とアゾ系鉄化合物の高い荷電制御効果によりトナーの摩擦帯電性の低下を抑制することが可能である。

【0126】本発明の一分接触現像方式の画像形成方法においては、現像時にトナー担持体上のトナーが像担持体の表面に接触することから、トナーの耐久性やトナー担持体の表面及び像担持体の表面に対するトナーの耐融着性を有していることが好ましい。

【0127】従って、一成分非接触現像方式やトナー及びキャリアを有する二成分現像方式に用いるトナーに比べて、一成分接触現像方式に用いるトナーは、より高い機械的特性を有することが要求される。

【0128】本発明に用いられるトナー粒子の樹脂成分は、THF（テトラヒドロフラン）に不溶なC成分及びTHFに可溶な成分を有しており、THFに可溶な成分は、ゲルパーミエーションクロマトグラム（GPC）で測定される分子量分布において、分子量100万未満のA成分及び分子量100万以上のB成分を有しており、これらA成分、B成分及び不溶なC成分が下記条件を満たしていることが好ましい。

【0129】本発明に係るトナー粒子の樹脂成分のTHFに可溶な成分（上記A成分とB成分に相当）は、GPCの分子量分布において数平均分子量（ M_n ）が好まし

くは9000~1000000、より好ましくは、10000~500000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)が、好ましくは5~500、より好ましくは7~400であることがトナーに求められる諸特性をバランス良く達成する事が出来る。

【0130】これらトナー粒子の樹脂成分は、樹脂成分の重量基準で(1)A成分の含有量(W_A)が好ましくは30~95重量%、より好ましくは50~90重量%であり、(2)B成分の含有量(W_B)が好ましくは0~20重量%、より好ましくは、1~20重量%であり、(3)C成分の含有量(W_C)が好ましくは0~70重量%、より好ましくは1~70重量%であり、

(4)B成分とC成分の総含有量(W_B+W_C)が好ましくは5~70重量%、より好ましくは10~50重量%であることが本発明の画像形成方法により好ましく用いられることが出来る。

【0131】本発明に用いられるトナー粒子の樹脂成分は、THFに可溶な成分のGPCの分子量分布において前述のA成分(分子量100万未満のTHF可溶分)が分子量3000~5万、より好ましくは分子量5000~22000の領域にメインピークを有することにより画像形成装置とのマッチングが良好なものとなり好適である。メインピークが分子量3000未満の場合、トナーの帯電特性の悪化や画像形成装置との接触部分に融着を生じたり、耐高温オフセット性や耐ブロッキング性の低下を招き易い。メインピークが分子量5万を超える場合、画像形成装置との接触部分に傷を生じたり、低温定着性の著しい低下を招き易い。

【0132】A成分の含有量(W_A)が30重量%未満の場合には、低温定着性が低下する傾向にあり、95重量%を超える場合には、画像形成装置とのマッチング性が悪化し、トナー融着や画質の劣化が生じ易い。

【0133】B成分の含有量(W_B)が20重量%を超えると耐高温オフセット性は向上するものの、低温定着性が低下するので好ましくない。

【0134】C成分の含有量(W_C)が70重量%より多いと、画像形成装置とのマッチングに障害を生じたり、低温定着が困難となり好ましくない。尚、C成分が全く無くてもB成分が好ましくは5~20重量%、より好ましくは10~20重量%含有していれば現像性や定着性を維持することが可能である。逆にB成分が全く無くてもC成分が好ましくは、5~70重量%、より好ましくは10~70重量%含有していれば、現像性や定着性を維持することが可能である。

【0135】更に、B成分とC成分との総含有量(W_B+W_C)が好ましくは、5~70重量%、より好ましくは10~50重量%であることが良い。B成分とC成分との総含有量(W_B+W_C)が5重量%未満の場合、トナーの帯電特性や耐高温オフセット性、更には画像形成装

置とのマッチングが悪化し、トナーの融着や画質の劣化を招き易く、70重量%を超える場合には、低温定着性が低下する為、好ましくない。

【0136】尚、本発明においてトナー粒子中の各樹脂成分(A~C成分)の分子量や含有量(W_A、W_B及びW_C)は以下の方法により測定、算出される。

【0137】本発明においてTHFに不溶なC成分とは、トナー粒子中の樹脂成分のTHF(テトラヒドロフラン)に対して不溶性となった樹脂成分を示し、その含有量は架橋成分を含む樹脂組成物の架橋の程度を示す目安となるが、THF不溶分が0重量%であっても必ずしも架橋していないという訳ではない。THFに不溶なC成分の含有量とは、以下のように測定された値をもって定義する。

【0138】まず、予め公知の方法で顔料等のトナー粒子中の添加剤の含有率などを測定しておく。次に、現像剤0.5~1.0gの一定量を秤量し(W₁ g)、円筒濾紙(東洋濾紙製No. 86R)に入れてソックスレー抽出器にかけ、溶媒としてTHF100~200mlを用いて20時間抽出し、溶媒によって抽出された可溶成分をエバポレートした後、100℃で数時間真空乾燥し、THF可溶樹脂成分量を秤量する(W₂ g)。そして、該現像剤一定量中に含まれている顔料等の添加剤のうち、THFに可溶な成分の重量をW₃ g、THFに不溶な成分の重量をW₄ gとすると、以下の式に従って樹脂成分中のTHF不溶分(前記C成分)が算出される。

【0139】

【外8】

$$\text{THF 不溶分 (重量\%)} = \frac{(W_1 - W_2 - W_3)}{(W_1 - W_4 - W_3)} \times 100$$

【0140】一方、THFに可溶な成分のGPCの分子量分布における分子量100万未満のA成分のメインピーク位置と含有量(W_A)及び100万以上のB成分の含有量(W_B)、(樹脂成分重量基準)は、前述のソックスレー抽出の際に得られたTHF可溶樹脂成分をGPCの測定サンプルとして用い、得られた分子量分布から求める。尚、分子量100万未満の領域(A成分)及び分子量100万以上の領域(B成分)の面積%は重量%と等しいと仮定した上で、樹脂成分の重量基準に換算し、A成分及びB成分の重量%(W_A及びW_B)を求める。

【0141】尚、本発明において、樹脂成分には、結着樹脂に加えて、ワックス成分を含むものである。

【0142】本発明において、トナー粒子中の樹脂成分の分子量分布はGPC(ゲルパルメーションクロマトグラフィ)により次の条件で測定される。尚、資料は予め溶媒に分散/溶解させた後、耐溶剤性メンブランフィルター(ポア径:0.3μm)で濾過したものをを用いる。

【0143】

装置:GPC-150C(ウォーターズ社製)

カラム：KF801～7（ショウデックス社製）の7連
温度：40℃

溶媒：THF

流速：1.0ml/min

試料：濃度0.05～0.6重量%の試料を0.1ml
注入

【0144】以上の条件で測定し、試料の分子量算出にあたっては単分散ポリスチレン標準試料により作成した分子量校正曲線を使用する。

【0145】本発明に用いられるトナーの結着樹脂としては、一般的に用いられているスチレン-（メタ）アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体を利用することが出来る。重合法によってトナー粒子を得る方法においては、それらの単量体が好ましく用いられる。具体的には、スチレン、*o*（*m*-、*p*-）-メチルスチレン、*m*（*p*-）-エチルスチレンの如きスチレン系単量体；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ドデシル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ベヘニル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き（メタ）アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、（メタ）アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらの単量体は、ポリマーハンドブック第2版-P139～192（John Wiley & Sons社製）に記載の理論ガラス転移温度（*T_g*）が、40～75℃を示すように単量体を単独で又は適宜混合し用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす。

【0146】さらに、本発明においては、上記のTHF不溶分を生成させるために及び又は分子量100000以上の成分を生成されるために結着樹脂の合成時に架橋剤を用いることが好ましい。

【0147】本発明のトナーに用いられる架橋剤としては、2官能の架橋剤として、ジビニルベンゼン、ビス（4-アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#200、#400、#600の各ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレ-

ト、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリエステル型ジアクリレート（MANDA日本化薬）及び上記のジアクリレートをメタクリレートにかえたものが挙げられる。

【0148】多官能の架橋剤としてペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及びそのメタクリレート、2,2-ビス（4-メタクリロキシ、ポリエトキシフェニル）プロパン、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及びトリアリルトリメリテートが挙げられる。

【0149】これらの架橋剤は、他のビニル系単量体100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部であることが良い。

【0150】架橋剤の使用量が0.05重量部未満の場合には、結着樹脂の架橋反応が充分に行なわれず、10重量部を超える場合には、結着樹脂の架橋反応が進行しすぎてしまい、いずれもトナー粒子のTHF不溶分の含有量を5～70重量%の範囲内にコントロールすることが困難となる。

【0151】本発明に用いられるアゾ系鉄錯体化合物は、荷電制御剤としての機能も有しているが、更に別の荷電制御剤を併用してもよい。別の荷電制御剤としては、公知のものが利用できるが、帯電スピードが速く且つ一定の帯電量を安定して維持できる荷電制御剤が好ましい。更に本発明において重合方法でトナー粒子を製造する場合には、重合阻害性が無く水系への可溶化物の無い荷電制御剤が特に好ましい。

【0152】別の帯電制御剤の具体的化合物としては、ネガ系としてサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸またはその誘導体の金属化合物、アゾ顔料またはその誘導体の金属化合物、スルホン酸、カルボン酸を側鎖に持つ高分子型化合物、ホウ素化合物、尿素化合物、ケイ素化合物、カリークスアレーンが利用できる。ホジ系としてニグロシン、トリフェニルメタン系化合物、四級アンモニウム塩、該四級アンモニウム塩を側鎖に有する高分子型化合物、グアニジン化合物、イミダゾール化合物が好ましく用いられる。

【0153】別の荷電制御剤は結着樹脂100重量部に対し好ましくは0.2～10重量部より好ましくは0.5～5重量部、トナー粒子中に含有することが良い。しかしながら、本発明において別の荷電制御剤の添加は必須ではなく、非磁性成分ブレードコーティング現像方法を用いた場合においてもブレード部材やスリーブ部材との摩擦帯電を積極的に利用することでトナー中に必ずしも別の荷電制御剤を含む必要はない。

【0154】本発明で重合方法でトナー粒子を製造する

場合には、重合開始剤として、例えば、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリルの如きアゾ系重合開始剤；ベンゾイルペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドの如き過酸化物系重合開始剤が用いられる。

【0155】該重合開始剤の添加量は、目的とする重合度により変化するが一般的には単量体に対し0.5~20重量%添加され用いられる。開始剤の種類は、重合方法により若干異なるが、十時間半減期温度を参考に、単独又は混合し利用される。

【0156】重合度を制御するため公知の架橋剤・連鎖移動剤・重合禁止剤を更に添加し用いることも可能である。

【0157】本発明に係るトナー製造方法として懸濁重合を利用する場合には、用いる分散剤として例えば無機系酸化物として、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナ、磁性体、フェライトが挙げられる。有機系化合物としては例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、デンプンが水相に分散させて使用される。これら分散剤は、重合性単量体100重量部に対して0.2~10.0重量部使用することが好ましい。

【0158】これら分散剤は、市販のものをそのまま用いても良いが、細かい均一な粒度を有す分散粒子を得るために、分散媒中にて高速攪拌下にて該無機化合物を生成させて用いることも出来る。例えば、リン酸三カルシウムの場合、高速攪拌下において、リン酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液を混合することで懸濁重合方法に好ましい分散剤を得ることが出来る。これら分散剤の微細化のため0.001~0.1重量部の界面活性剤を併用しても良い。具体的には市販のノニオン、アニオン、カチオン型の界面活性剤が利用でき、例えばドデシル硫酸ナトリウム、テトラデシル硫酸ナトリウム、ペンタデシル硫酸ナトリウム、オクチル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸カルシウムが好ましく用いられる。

【0159】本発明に係るトナー製造方法に重合方法を用いる場合においては、以下の如き製造方法によって具

体的にトナーを製造することが可能である。

【0160】重合性単量体中にカーボンブラック及びアゾ系鉄化合物、さらに必要に応じて荷電制御剤、重合開始剤、その他の添加剤を加え、ホモジナイザー又は超音波分散機の如き混合装置によって均一に溶解又は分散せしめて重合性単量体組成物を調製する。この調製された重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機またはホモミキサー又はホモジナイザーの如き混合装置により分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物からなる液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度・時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行なえば良い。重合温度は40℃以上、一般的には50~90℃の温度に設定して重合を行う。重合反応後半に昇温しても良く、更に、本発明のトナーを用いた画像形成方法における耐久性向上の目的で、未反応の重合性単量体、副生成物を除去するために重合反応後半、又は、重合反応終了後に一部水系媒体を留去しても良い。重合反応終了後、生成したトナー粒子を洗浄し、ろ過により回収し、乾燥する。懸濁重合法においては、通常単量体系100重量部に対して水300~3000重量部を分散媒として使用するのが好ましい。

【0161】本発明においては、前述した通り、トナー粒子中でのカーボンブラックの分散性を向上させるために、マスターバッチ工程を経て重合性単量体組成物を調製する。

【0162】具体的には、第1の重合性単量体100重量部に対して、好ましくは4~40重量部、より好ましくは5~25重量部のカーボンブラック及び好ましくは0.2~5重量部、より好ましくは0.5~3重量部のアゾ系鉄化合物を混合して分散させることにより、重合性単量体に対してカーボンブラックを非常に高濃度にして混合できるため、分散液の粘度が高まり、混合時のシェアが充分にかかることから、アゾ系鉄化合物による分散効果との組合わせで、カーボンブラックの分散性を飛躍的に向上させることができる。

【0163】カーボンブラックの混合量が4重量部未満の場合には、アゾ系鉄化合物を使用したとしても分散液の粘度が小さく、十分な分散は達成しにくい。一方、40重量部を超える場合には、分散液の粘度をコントロールしづらくなり、結果として分散が不均一になりやすい。

【0164】アゾ系鉄化合物の混合量が0.2重量部未満の場合には、分散液の粘度を高める効果が不十分であり、一方、5重量部を超える場合には、逆にまた粘度が低下してしまい分散が不均一になりやすい。

【0165】この第1の重合性単量体、カーボンブラック及びアゾ系鉄化合物、必要に応じてワックス成分及び/又は荷電制御剤を含有する(マスターバッチ)分散液

の粘度は、好ましくは100～2000センチポイズ、より好ましくは150～1600センチポイズであることが良い。

【0166】この分散液の粘度が100センチポイズ未満の場合には、粘度が低すぎ分散のシェアがかからず、カーボンブラックの均一分散が難しくなる。一方、2000センチポイズを超える場合に、粘度が高すぎ、均一な分散状態が維持しにくくなると同時に、製造装置からの排出性が悪化し、生産性の低下を招く。この分散液を第2の重合性単量体及びさらに必要に応じてワックス成分、極性官能期を含む高分子重合体、荷電制御剤、重合開始剤及びその他の添加剤と混合して重合性単量体組成物を調製する。

【0167】この分散液100重量部に対する第2の重合性単量体の混合量は、好ましくは20～100重量部、より好ましくは30～70重量部であることが、マスターバッチ成分の第2の重合性単量体への均一分散性の点で良い。

【0168】この第2の重合性単量体の混合量が20重量部未満の場合には、均一に分散するまでに時間を要し、100重量部を超える場合には、カーボンブラックの再凝集等が生じやすくなり、やはり均一分散に時間がかかってしまう。

【0169】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するカーボンブラックの含有割合は、好ましくは1～20重量%、より好ましくは3～15重量%であることがトナーの着色力及びトナーの帯電安定化の点で良い。

【0170】重合性単量体組成物中のカーボンブラックの含有割合が、1重量%未満の場合には、高画像濃度を達成するのが難しくなり、20重量%を超える場合には、特に高湿下でのトナーの帯電が低くなりやすい。

【0171】この重合性単量体組成物中での重合性単量体組成物の重量に対するアゾ系鉄化合物の含有割合は、好ましくは0.1～3.0重量%、より好ましくは0.2～2.0重量%であることが分散液粘度を適正状態に維持して、カーボンブラックの均一分散性を向上させる点で良い。

【0172】重合性単量体組成物中でのアゾ系鉄化合物の含有割合が0.1重量%未満の場合には、分散液粘度が上がり、カーボンブラックの分散性向上効果が発揮されず、3.0重量%を超える場合には、逆に分散液粘度が低下してしまい、やはりカーボンブラックの分散性向上効果が消失してしまう。

【0173】本発明においては、トナー粒子表面を外添剤により被覆することにより、トナー粒子に適度な流動性と帯電性を付与すると共に、クリーニング性の向上や感光体帯電部材等の接触部材からのストレスを緩和出来る部材に構成をとることが望ましく、トナー表面の外添剤被覆率が、好ましくは5～99%、さらに好ましく

は10～99%であることが良い。さらにトナー粒子表面に外添剤として無機微粉体を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けが改善される。

【0174】トナー粒子表面の外添剤被覆率は、日立製作所製FE-SEM(S-800)を用いトナー像を100個を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置(Luzex3)に導入し解析を行い算出した。

【0175】本発明に使用される外添剤としては、トナーに添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均径の1/10以下の平均粒径であることが好ましい。この添加剤の平均粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。

【0176】外添剤としては、たとえば、金属酸化物(酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫及び酸化亜鉛)、窒化物(窒化ケイ素、炭化物(炭化ケイ素)、金属塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウム及び炭酸カルシウム)、脂肪酸金属塩(ステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウム)、カーボンブラック及びシリカが挙げられる。これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対し、好ましくは0.01～10重量部用いられ、より好ましくは0.05～5重量部用いられる。これら外添剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0177】本発明に用いられる無機微粉体としては、特に帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上の為、少なくとも1種はシリカ、アルミナ、チタニア、あるいはその複酸化物の中から選ばれる微粒子であることが好ましい。さらには、シリカであることがより好ましい。例えば、かかるシリカは硅素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成されたいわゆる乾式法又はヒュームドシリカと称される乾式シリカ、及びアルコキシド水ガラスから製造されるいわゆる湿式シリカの両者が使用可能である。表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} の如き製造残滓の少ない乾式シリカの方がより好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において例えば、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き他の金属ハロゲン化合物を硅素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能でありそれらも包含する。

【0178】本発明に用いられる無機微粉体は、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上、特に $50\sim400\text{m}^2/\text{g}$ の範囲のものが良好な結果を与える。無機微粉体は、トナー粒子100重量部に対して好ましくは0.1～8重量部、より好ましくは0.5～5重量部、さらに好ましくは1.0重量部を超

えて3.0重量部まで使用するのが良い。本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他有機硅素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤を単独であるいは、併用して処理されていることも可能である。

【0179】高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されていることがさらに好ましい。

【0180】転写性および／またはクリーニング性向上のために一次粒径50nm以上（好ましくは比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態のひとつである。この球状に近い微粒子としては、例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子が好ましく用いられる。

【0181】本発明に用いられるトナーには、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤、例えば、テフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸価セリウム粉末、炭化硅素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；例えば酸価チタン粉末、酸価アルミニウム粉末の如き流動性付与剤；ケーキング防止剤；例えばカーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸価スズ粉末の如き導電性付与剤；逆極性の有機微粒子；及び無機微粒子；を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0182】本発明に用いられるトナー粒子を作製するには、上述した重合法の他には、例えば、結着樹脂、アゾ系鉄錯体化合物、カーボンブラック、離型剤を加圧ニーダーやエクストルーダー又はメディア分散機を用い均一に分散せしめた後、機械的又はジェット気流下でターゲットに衝突させ、所望のトナー粒径に微粉碎化せしめた後、更に分級工程を経て粒度分布をシャープ化せしめトナー化する所謂粉碎方法によるトナーの製造方法；特公昭56-13945号公報に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法；重合性単量体には可溶で得られる重合体が不溶な有機溶剤を用い重合性単量体の重合によって直接トナーを生成する分散重合方法；又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法；が挙げられる。

【0183】また、本発明は、感光体表面に離型性を付与することが好ましく、感光体表面の水に対する接触角は85度以上であることが好ましい。より好ましくは感光体表面の水に対する接触角は90度以上である。

【0184】感光体表面が高い接触角を有することは、感光体表面が高い離型性を有することを示し、この効果により、転写残余のトナー量を著しく減少させることがで

き、クリーニング工程での負荷を大幅に低減し、クリーニング不良の発生をより確実に防止することができる。

【0185】さらに、感光体表面が高い離型性を有することにより、転写残余のトナー量を著しく減少させることができ、転写残トナーによる遮光がほとんどなくネガゴースト画像を本質的に防止できると共に現像時に転写残トナーの現像域での回収効率も向上し、ポジゴースト画像を防止する。

【0186】ここで、ゴースト画像の発生メカニズムを説明する。

【0187】転写残トナーによる遮光が特に問題となるのは、一枚の転写材に対し感光体表面が繰り返し使用される場合、つまり感光体一周分の長さが転写材の進行方向長さよりも短い場合、転写残トナーが感光体上に存在する状態で帯電、露光及び現像をしなければならないため、転写残トナーの存在する感光体表面部での電位が充分落ちきらず現像コントラストが不十分になるため反転現像については周囲よりも濃度が低い、ネガゴーストとして画像上に現れる。

【0188】一方、現像時に転写残トナーのクリーニング効果が不十分であれば、転写残トナーの存在する感光体表面上に、トナーが現像されるため周囲よりも濃度が高く、ポジゴーストが発生する。

【0189】本発明の構成にて、上記説明のゴースト画像を本質的に防止できる。

【0190】本発明の画像形成方法において、感光体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に有効である。例えば、(i)セレン、アモルファシスシリコンの如き無機感光体の上に、樹脂を主体とした保護膜を設ける場合；(ii)機能分離型有機感光体の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂を有する表面層をもつ場合；(iii)さらにその上に上記のような保護層を設ける場合がある。このような表面層に離型性を付与する手段としては、

①膜を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる、

②撥水、親油性を付与するような添加剤を加える、

③高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する、が挙げられる。①としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基を導入することにより達成する。

②としては、界面活性剤を添加剤として添加すればよい。③としては、ポリ4フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン及びフッ化カーボンの如きフッ素原子を含む化合物を用いることが挙げられる。

【0191】これらの手段によって感光体表面の水に対する接触角を85度以上とすることができる。感光体表面の水に対する接触角が85度未満では耐久によるトナーおよびトナー担持体の劣化が生じやすい。

【0192】この中でも特にポリ4フッ化エチレンやポリフッ化ビニリデンの如き含フッ素樹脂が好適である。

本発明においては、③の粉体として含フッ素樹脂を離型性粉体として用いた場合には、最表面層への分散が好適である。

【0193】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を感光体最表面に設けるか、あるいは、元々樹脂を主体として構成されている有機感光体であれば、新たに表面層を設けなくても、最表面層に該粉体を分散させれば良い。

【0194】該粉体の表面層への添加量は、表面層総重量に対して、1～60重量%、さらには2～50重量%が好ましい。1重量%より少ないと転写残余のトナーが十分に減少せず、転写残トナーのクリーニング効率も充分でなく、ゴースト防止効果が不十分であり、60重量%を超えると膜の強度が低下したり、感光体への入射光量が著しく低下したるするため、好ましくない。該粉体の粒径については、画質の面から、1 μ m以下、好ましくは0.5 μ m以下が望ましい。1 μ mより大きいと入射光の散乱によりラインの切れが悪くなり実用に耐えない。

【0195】本発明は、帯電手段が帯電部材を感光体に当接させる接触帯電法の場合に特に効果的である。すなわち、クリーニングの後の残トナーが多いと、それが後工程である直接帯電部材に付着してしまい、帯電不良を引き起こす。従って、帯電手段が感光体に接することのないコロナ放電に比べて、残トナーの量はより少なく、付着し難くする必要がある。

【0196】本発明に用いられる感光体の好ましい様態のひとつを以下に説明する。

【0197】導電性基体としては、アルミニウム又はステンレスの如き金属；アルミニウム合金又は酸化インジウム-酸化錫合金による被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含浸させた紙又はプラスチック；導電性ポリマーを有するプラスチック；の円筒状シリンドー及びフィルムが用いられる。

【0198】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上に欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良及び感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。

【0199】下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキシド、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン又は酸化アルミニウムの材料によって形成される。下引き層の膜厚は通常0.1～10 μ m、好ましくは0.1～3 μ mが良い。

【0200】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノ系顔料、スクワリウム色素、ピリリウム塩類、チオ

ピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素又はセレンや非晶質シリコンの如き無機物質の電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工する、あるいは蒸着により形成する。なかでもフタロシアニン系顔料が感光体感度を本発明に適合する感度に調整するうえで好ましい。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択でき、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80重量%以下、好ましくは0～40重量%であることが良い。電荷発生層の膜厚は5 μ m以下、特に0.05～2 μ mが好ましい。

【0201】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成され、その膜厚は一般的には5～40 μ mである。電荷輸送層物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン及びフェナントレンの如き多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール及びピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン；セレン-テルル；非晶質シリコン；硫化カドニウムが挙げられる。

【0202】これら電荷輸送物質を分解させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール及びポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0203】表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂の硬化剤が単独あるいは2種以上組み合わされて用いられる。

【0204】保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属又は金属酸化物が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ又は酸化ジルコニウムの超微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に粒子を分散させる場合、分散粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも粒子の粒径の方が小さいことが必要であり、保護層に分散される導電性、絶縁性粒子の粒径としては0.5 μ m以下であることが好ましい。保護層中での含有量は、保護層総重量に対して2～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1～10 μ mが好ましく、1～7 μ mがより好

ましい。

【0205】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透（ディッピング）コーティングすることによって行うことができる。

【0206】本発明に用いられる現像工程の条件としては、トナー担持体上のトナー層と感光体表面が接触しているということである。

【0207】一成分現像剤の場合、トナー担持体として弾性ローラーを用い、弾性ローラー表面にトナーをコーティングして形成したトナー層を感光体表面と接触させる方法も用いられる。このとき、トナーは磁性又は非磁性のいずれであっても良く、トナー層と感光体表面が接触していることが重要となる。トナー担持体は実質的に感光体表面と接触しているが、これは、トナー担持体からトナー層を除いたときに該トナー担持体が感光体表面と接触しているということを意味する。このとき、トナー層を介して、感光体表面と感光体表面に対向する弾性ローラーとの間に働く電界によってエッジ効果のない画像を得るためには、弾性ローラー表面あるいは、表面近傍が電位をもち、感光体表面とトナー担持表面との間で電界を有する必要がある。このため、弾性ローラーの弾性ゴムが中抵抗領域に抵抗制御されて感光体表面との導通を防ぎつつ電界を保つか、または導電性ローラーの表面層に薄層の絶縁層を設ける方法も利用できる。さらには、導電性ローラの感光体表面に対向する外面側を絶縁性物質により被覆した導電性樹脂スリーブ、あるいは、絶縁性スリーブの感光体表面に対向しない内面側に導電層を設けた構成も可能である。トナー担持体として剛体ローラを用い、感光体をベルトのごときフレキシブルなものとした構成も可能である。トナー担持体としての現像ローラの電気抵抗としては $10^2 \sim 10^9 \Omega$ の範囲が好ましい。

【0208】現像ローラーの電気抵抗は、以下の方法で測定する。すなわち、図9に示すように直径16mmのアルミローラー102と現像ローラー101を当接荷重4.9N(500g)で当接させ、該アルミローラー102を2 rpsで回転させる。次に現像ローラー101に $V_1 = 400V$ の直流電圧を印加する。

【0209】アース側に可変抵抗Rを配置し、現像ローラー101に応じて該可変抵抗Rの抵抗値を調整しながら、その両端の電圧 V_2 を測定し、電流値を算出することにより、現像ローラー101の電気抵抗を算出する。

【0210】一成分接触現像法を用いた場合そのトナーを担持する現像ローラー表面は、感光体表面の移動方向と同方向に回転していてもよいし、逆方向に回転していてもよい。その回転が同方向である場合感光体の周速に対して、周速比で100%よりも速いことが望ましい。100%以下であると、画像品質が悪い。周速比が高まれば高まるほど、現像部位に供給されるトナーの量は多

く、潜像に対しトナーの脱着頻度が多くなり、不要な部分は掻き落とされ必要な部分には付与されるという繰返しにより、潜像に忠実な画像が得られる。具体的には、トナー担持体表面の移動速度が感光体表面の移動速度に対し、1.05～3.0倍の速度であることが好ましい。

【0211】以下、本発明の画像形成方法に適用可能な転写工程について具体的に説明する。

【0212】転写工程においては、感光体表面に転写材を介して転写手段を当接させながらトナー画像を転写材に静電転写する接触転写方式を用いることが好ましい。転写手段の感光体表面に対する当接圧力としては、好ましくは線圧 $2.9N/m$ ($3g/cm$)以上であることが良く、より好ましくは $9.8 \sim 490N/m$ ($10 \sim 500g/cm$)であることが良い。当接圧力としての線圧が $2.9N/m$ ($3g/cm$)未満であると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりやすくなるため好ましくない。当接圧力が高すぎる場合には、感光体表面の劣化やトナーの付着を招き、結果として感光体表面のトナー融着を生じるようになる。

【0213】接触転写工程における転写手段としては、転写ローラーあるいは転写ベルトを有する装置が使用される。転写ローラーは少なくとも芯金と芯金を被覆する導電性弾性層を有し、導電性弾性層はカーボンの如き導電性微粒子を分散させたウレタンやEPDMの如き体積抵抗 $10^6 \sim 10^{10} \Omega \cdot cm$ 程度の弾性体で作られている。

【0214】本発明は、感光体の表面が有機化合物である様な画像形成装置において特に有効に用いられる。即ち、有機化合物が感光体の表面層を形成している場合には、無機材料を用いた他の感光体よりもトナー粒子に含まれる結着樹脂との接着性が高いことから転写性がより低下する傾向にあるという技術課題を有している。従って、本発明で用いるトナーによる高い転写性による効果は、より顕著となる。

【0215】本発明に係わる感光体の表面物質としては、たとえばシリコン樹脂、塩化ビニリデン、エチレン-塩化ビニル、スチレン-アクリロニトリル、スチレン-メチルメタクリレート、スチレン、ポリエチレンテレフタレートおよびポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されることはなく他のモノマーあるいは前述の結着樹脂間での共重合体およびブレンド体等も使用することができる。

【0216】本発明においては、直径が50mm以下の小径のドラム状感光体を有する画像形成装置に対し特に有効に用いられる。即ち、小径の感光体ドラムの場合には、同一の線圧での接触部材の当接部における圧力の集中が起こりやすいためである。ベルト感光体でも同一の現象があると考えられるが、本発明は、当接部での曲率半径が25mm以下の感光体ベルトを用いた画像形成装

置に対しても有効である。

【0217】さらに本発明においては、トナーの現像に際して、トナーの総帯電量をコントロールすることが望ましい。そのため、本発明に係わるトナー担持体の表面は導電性微粒子及び／又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0218】帯電方法としては、コロトロンあるいはスコトロンと呼ばれる公知のコロナ帯電方法が用いられるほか、ピン電極を用いた方法も使用できる。さらに感光体表面に帯電部材を当接させて帯電を行なう接触帯電法も同様に使用できる。

【0219】本発明において、帯電手段が帯電部材を感光体表面に当接させる接触帯電法の場合に特に効果的である。すなわち、帯電手段が感光体表面に接することのない非接触コロナ放電に比べて、接触帯電法は感光体表面の劣化を生じ易く、耐久性の観点から転写性の低下による転写残トナーの増加がクリーニング性に厳しい方向にあるという技術課題を有している。従って、本発明で用いる高い転写性による効果は、より顕著となる。

【0220】接触帯電部材として帯電ローラーを用いたときの好ましいプロセス条件としては、帯電ローラーの当接圧が $4.9 \sim 490 \text{ N/m}$ ($5 \sim 500 \text{ g/cm}$)、より好ましくは $9.8 \sim 392 \text{ N/m}$ ($10 \sim 400 \text{ g/cm}$)であり、さらに、転写残トナーの極性を感光体帯電極性と同一極性に揃え、現像時での回収を容易にするため、直流電圧の印加がよいが、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、 $2 \times V_{th}$ (V) [V_{th} : 直流印加における放電開始電圧 (V)] 未満のピーク間電圧を有する交流電圧を直流電圧に重ねることが好ましい。

【0221】この他の接触帯電部材としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0222】接触帯電部材としては、ローラーまたはブレードの場合は、導電性基体として、鉄、銅、ステンレスの如き導電性金属；カーボン分散樹脂；金属あるいは金属酸化物分散樹脂が用いられる。ブレードの場合には、その形状としては棒状、板状が使用できる。弾性ローラーの構成としては、導電性基体上に弾性層、導電層及び低抗層を設けたものが用いられる。

【0223】弾性層としては、クロロプレンゴム、イソプレンゴム、EPDMゴム、ポリウレタンゴム、エポキシゴム及びブチルゴムの如きゴム又はゴムの発泡体であるスポンジ；スチレン-ブタジエンサーモプラスチックエラストマー、ポリウレタン系サーモプラスチックエラストマー、ポリエステル系サーモプラスチックエラストマー、エチレン-酢ビサーモプラスチックエラストマーの如きサーモプラスチックエラストマーで形成することができる。

【0224】導電層は、体積抵抗率が好ましくは $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^1 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ であることが良い。導電層としては、例えば、金属蒸着膜、導電性粒子分散樹脂、導電性樹脂等が用いられる。具体例としては、アルミニウム、インジウム、ニッケル、銅及び鉄の如き導電性金属の蒸着膜；カーボン、アルミニウム、ニッケル及び酸化チタンの如き導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体及びポリメタクリル酸メチルの如き樹脂中に分散した導電性粒子分散樹脂；4級アンモニウム塩含有ポリメタクリル酸メチル、ポリビニルアニリン、ポリビニルピロール、ポリジアセチレン及びポリエチレンイミンの如き導電性樹脂が挙げられる。

【0225】抵抗層は、体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ の層であることが良い。抵抗層としては、半導性樹脂又は導電性粒子分散絶縁樹脂を用いることができる。半導性樹脂としては、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、メトキシメチル化ナイロン、エトキシメチル化ナイロン、共重合ナイロン、ポリビニルヒドリン又はカゼインが用いられる。導電性粒子分散樹脂としては、例えば、カーボン、アルミニウム、酸化インジウム、酸化チタンの如き導電性粒子をウレタン、ポリエステル、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、ポリメタクリル酸メチルの如き絶縁性樹脂中に少量分散したものが挙げられる。

【0226】接触帯電部材としての導電性ブラシは、一般に用いられている繊維に導電材を分散させて抵抗調整されたものが用いられる。繊維としては、一般に知られている繊維が使用可能であり、例えばナイロン、アクリル、レーヨン、ポリカーボネート又はポリエステルが挙げられる。導電材としては、一般に知られている導電材が使用可能であり、例えば銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、金及び銀の如き導電性金属；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化チタンの如き導電性金属の酸化物；又はカーボンブラックの如き導電粉が挙げられる。なおこれら導電材は必要に応じ疎水化、抵抗調整の目的で表面処理が施されていてもよい。使用に際しては、繊維との分散性や生産性を考慮して選択して用いる。

【0227】導電性ブラシの形状としては、繊維の太さが $1 \sim 20$ デニール（繊維径 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度）、ブラシの繊維の長さは $1 \sim 15 \text{ mm}$ 、ブラシ密度は 1 平方インチ当たり 1 万 ~ 30 万本（ 1 平方メートル当り $1.5 \times 10^7 \sim 4.5 \times 10^8$ 本程度）のものが好ましく用いられる。

【0228】本発明の画像形成方法を添付図面を参照しながら説明する。

【0229】図1は、本発明の画像形成方法の実施例の一例としてプロセスカートリッジを有する画像形成装置を模式的に示した図である。

【0230】接触帯電手段である帯電ローラ31により感光体36を帯電し、レーザー光40で画像部分を露光して静電潜像を形成する。現像器32に収納されているトナー30をトナー塗布ローラ35及び塗布ブレード33によりトナー担持体34上に塗布し、トナー担持体34上のトナー層を感光体36の表面に接触させて感光体36上の静電潜像を反転現像法により現像し、トナー画像を感光体36上に形成する。トナー担持体34にはバイアス印加手段41により少なくとも直流バイアスが印加される。感光体36上のトナー画像は搬送されてくる転写材としての記録材38上へ、バイアス印加手段42によりバイアスが印加されている転写手段である転写ローラ37により転写され、記録材上に転写されたトナー画像は、加熱ローラと加圧ローラとを有する加熱加圧定着手段43により定着される。

【0231】画像形成装置は、転写ローラ37による転写部と帯電ローラ31による帯電部との間に感光体36の表面に当接するブレード状のクリーニング部材39を有している。転写工程後の感光地36上の転写残トナーは、クリーニング部材39によって掻き取られクリーナーによって回収される。転写残トナーの除去された感光体36は、再度、帯電ローラ31で帯電され、帯電後にレーザー光40の露光により静電潜像が形成される。感光体36上の静電潜像は、トナー担持体34上のトナーにより現像される。現像工程後の感光体36上のトナー画像は、搬送されてくる記録材38上に転写ローラ37により転写される。転写工程後の感光体36は、クリーニング部材により転写残トナーの除去が行なわれた後、帯電ローラ31により再度帯電され、以後同様な工程が繰り返して実施される。

【0232】図2は、トナー担持体としての現像スリーブに対するトナーの供給に加えて、現像スリーブからの現像に寄与されたトナーのはぎ取りをより円滑に行うことのできる画像形成装置の他の例を示す。

【0233】図2において、1は感光ドラムで、その周囲に接触帯電手段である一次帯電ローラ2、現像手段である現像器8、接触、転写手段である転写帯電ローラ21、レジスタローラ19が設けられている。そして感光ドラム1は一次帯電ローラ2によって例えば700Vに帯電される。バイアス印加手段5による印加電圧は直流電圧が例えば1350Vである。そして、レーザー発生装置6によりレーザー光7を感光ドラム1に照射することによって露光され、デジタルな静電潜像が形成される。感光ドラム1上の静電潜像は現像器8によって非磁性一成分トナー15で現像され、転写材としての記録材20を介して感光ドラム1に当接されたバイアス印加手段24でバイアス電圧が印加されている転写ローラ21により記録材20上へ転写される。トナー画像26をのせた記録材20は搬送ベルト25により加熱ローラ38及び加圧ローラ29を有する加熱加圧

定着器27へ運ばれ記録材20上に定着される。82は、クリーニング部材81を有するクリーナーであり、転写工程後の感光ドラム上の転写残トナーは、クリーニング部材81で掻き取られクリーナー82によって回収される。

【0234】帯電ローラ2は、中心の芯金4とその外周を形成した導電性弾性層3とを基本構成とするものである。

【0235】現像器8は図3及び図4に示すように感光ドラム1にトナー担持体としての現像スリーブ9上のトナー層が接触し、バイアス印加手段18でバイアスが印加されている芯金10及び弾性層11を有する弾性ローラ9からなるトナー担持体としての現像スリーブが配設される。現像器8内にはバイアス印加手段17でバイアスが印加されている芯金13と弾性層14を有するトナー塗布ローラ13が配設されている。現像スリーブ9に付着して搬送されるトナー量を規制する部材として、トナー規制ブレード16が配設されトナー規制ブレード16の現像スリーブ9に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量（トナー層厚）が制御される。現像領域では、現像スリーブ9に少なくとも直流の現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナー層は、感光ドラム1表面に接触し、静電潜像に応じて感光ドラム1上に転移してトナー画像を形成する。

【0236】感光ドラム1の明部電位が0～250Vであり、暗部電位が300～1000Vである場合に、バイアス印加手段17により印加される供給バイアス電圧が100～900Vであり、バイアス印加手段18により印加される現像バイアス電圧が100～900Vであることが好ましい。さらに、バイアス印加手段17により印加される供給バイアス電圧は、バイアス印加手段18により印加される現像バイアス電圧よりも絶対値で10～400V大きい方が、非磁性トナー15の現像スリーブ9への供給及び非磁性トナーの現像スリーブ9からのはぎ取りが円滑におこなわれるので好ましい。

【0237】現像スリーブ9の回転方向に対して、トナー塗布ローラ12は、矢印で示す通りお互いの表面がカウンタ方向に移動する（回転方向は同方向）ことが、非磁性トナーの供給及びはぎ取りの点で好ましい。

【0238】上記図1又は図2で示す画像形成装置においては、中間転写体を用いず像担持体上に形成されたトナー画像を直接記録材に転写するタイプの画像形成方法を採用するものである。

【0239】次に、像担持体上に形成されたトナー画像を転写材としての中間転写体に第1の転写を行ない、中間転写体上に転写されたトナー画像を記録材に第2の転写を行なう画像形成方法について、図4に示す画像形成装置を用いて説明する。

【0240】図4において、像担持体としての感光体ドラム51に対抗し接触回転する帯電ローラ52により

感光体ドラム51上に表面電位を持たせ露光手段53により静電潜像を形成する。静電潜像は一成分接触現像方式の現像器54, 55, 56, 57によりマゼンタトナー、シアントナー、イエロートナー及びブラックトナーの4色のトナーによって、現像されフルカラーのトナー画像が形成される。現像時には、各現像器54, 55, 56及び57のいずれか1つが移動することにより、感光体ドラム51の表面に現像器のトナー担持体が当接して現像が行なわれ、現像後に再度元の位置に現像器が移動することにより、感光体ドラム51の表面からトナー担持体が離間する。この動作が各現像器ごとに4回くり返される。該トナー画像は一色ごとに中間転写体58上に転写され、複数回繰り返されることにより、多重トナー画像が形成される。

【0241】中間転写体58はドラム状のものが用いられ、外周面に保持部材を張設したもの、基材上に導電付与部材、例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化錫、炭化珪素又は酸化チタン等を十分分散させた弾性層（例えばニトリルブタジエンラバー）を有するものが用いられる。ベルト状の中間転写体を用いても良い。

【0242】中間転写体58は、支持部材59の表面に形成した硬度が10～50度（JIS K-6301）の弾性層60を有するドラム状のものや、転写ベルトの場合では転写材（記録材）への転写部でこの硬度を有する弾性層150を持つ支持部材で構成されていることが好ましい。

【0243】感光体ドラム51から中間転写体58への転写は、電源66より中間転写体58の支持部材としての芯金59上にバイアスを付与することで転写電流が得られトナー画像の転写が行なわれる。保持部材又はベルトの背面からのコロナ放電やローラー帯電を利用しても良い。

【0244】中間転写体58上の多重トナー画像は、転

写手段61により記録材S上に一括転写される。転写手段はコロナ帯電器や転写ローラー、転写ベルトを用いた接触静電転写手段が用いられる。

【0245】トナー画像を有する記録材Sは、加熱体67を内部に有する定着部材としての定着ローラー68とこの定着ローラー68と圧接する加圧ローラー69とを有する加熱定着装置70の定着ローラー68と加圧ローラー69との当接ニップ部を、記録材Sが通過することにより、記録材Sにトナー画像の定着が行なわれる。

【0246】本発明で用いられるカーボンブラックを含有しているトナーは、ブラックトナーとして上記の画像形成装置の現像器54, 55, 56及び57から選択される1つの現像器に用いられ、残りの3つの現像器には、3色の有彩色のカラートナーが用いられるものである。そして本発明で用いるブラックトナーは、有彩色のカラートナーとを組み合わせてカラー画像又はフルカラー画像の形成に或いはブラックトナーのみによりモノクロ画像の形成に用いられるものである。

【0247】図4において、63は、第1の転写後に感光体ドラム51の表面上に残存するトナーを除去するためのクリーニング部材62を有するクリーナー（第1のクリーニング手段）であり、クリーニング部材62は、感光体ドラム51の表面に当接している。65は、第2の転写後に中間転写体58の表面上に残存するトナーを除去するためのクリーニング部材64を有するクリーナー（第2のクリーニング手段）である。

【0248】

【実施例】以下、トナーおよび感光体ドラムの具体的な製造方法、実施例、比較例をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0249】表1に示すカーボンブラックを用意した。

【0250】

【表1】

表1 カarbonブラック一覧

No.	粒径 (nm)	比表面積 (m^2/g)	DBP吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	揮発分 (%)
a	66	28	66	1.0
b	35	45	70	1.0
c	75	25	70	0.5
d	27	80	123	0.9
e	40	50	140	1.5
f	58	45	45	0.6
g	58	45	115	1.6
h	30	70	60	3.0
i	29	110	115	7.0
j	20	135	110	0.8
k	18	265	120	1.2
l	95	20	105	1.0

【0251】(マスターバッチ分散液1～19の調製)
下記表2に示す通り、スチレン単量体2000gに対し、カーボンブラックa～l及び分散剤をそれぞれ表2に示す種類及び添加量で組み合わせたものをアトライター1S(三井鉱山社製)に添加し、2mmのジルコニアビーズを用いて、200rpmにて温度25℃で180

分間攪拌を行ない、スチレン単量体にカーボンブラック及び分散剤が分散されたマスターバッチ分散液1～19を作製した。得られたマスターバッチ分散液1～19の粘度を表2に示す。

【0252】

【表2】

表2 前分散工程処方一覧

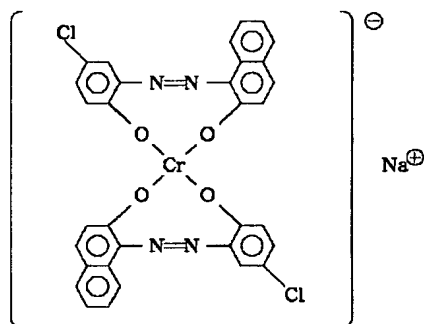
マスター バッチ 分散液 No.	スチレン 単量体 添加量 (g)	カーボン ブラック種	カーボン ブラック 添加量 A (g)	分散剤種	分散剤 添加量 B (g)	A/B	粘度 (センチポイズ)
1	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	270
2	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	80	2.7	180
3	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	20	8.0	250
4	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	100	1.6	110
5	2000	a	160	アゾ系鉄化合物 (1)	4	40.0	80
6	2000	a	160	(使用せず)	—	—	10
7	2000	b	160	アゾ系鉄化合物 (2)	40	4.0	500
8	2000	c	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	300
9	2000	d	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	560
10	2000	e	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	470
11	2000	f	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	150
12	2000	g	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	460
13	2000	h	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	180
14	2000	i	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	380
15	2000	j	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	620
16	2000	k	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	*1 —
17	2000	l	160	アゾ系鉄化合物 (1)	40	4.0	100
18	2000	a	160	下記式で示される ^{*2} アゾ系クロム化合物	40	4.0	300
19	2000	a	160	ジターシャリー ブチルサリチル酸の 亜鉛化合物	40	4.0	220

*1: No. 16はマスターバッチ分散液の粘度が高すぎて通常の状態では取り出せず、使用不可であった。

*2: アゾ系クロム化合物

【0253】

【外9】



【0254】〔重合トナーの製造例A〕2リットル用四つ口フラスコ中のイオン交換水700gに、0.1M- Na_3PO_4 水溶液500gを投入し、60℃に加温した後、高速攪拌装置TK式ホモミキサー（特殊機化工業製）を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- CaCl_2 水溶液76gを徐々に添加し、微小な難水溶性分散安定剤を含む水系媒体を得た。

【0255】（前分散液）マスターバッチ分散液1 100g

（モノマー）スチレン 66g

n-ブチルアクリレート（n-BA） 34g

（極性レジン）飽和ポリエステル（プロポキシ化ビスフ

ェノールとテレフタル酸との縮合物、酸価14、ピーク分子量7000）8g

（離型剤）エステルワックス（融点65℃） 30g

【0256】上記処方を60℃に加温、均一に溶解し、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0257】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて12000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ（50rpm）、同温度で5時間反応させた後、80℃に昇温し、さらに5時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥して、重量平均粒径約6.9 μm のシャープな黒色重合粒子（ブラックトナー粒子）を得た。

【0258】得られたブラックトナー粒子100重量部に対して、BET法による比表面積が140 m^2/g である疎水性シリカを1.6重量部外添し、重合トナーAを得た。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0259】〔重合トナーの製造例B～F〕アゾ系鉄錯体化合物（1）の添加量を表2に示すように変更したマスターバッチ分散液2-6を用いることを除いては、

〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーB～Fを作製した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0260】〔重合トナーの製造例G〕カーボンブラックaのかわりに表1に示すカーボンブラックbを用いたマスターバッチ分散液7を用いることを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーGを作製した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0261】〔重合トナーの製造例H, I〕0.1M- Na_3PO_4 水溶液と1.0M- CaCl_2 水溶液の量を調整することで粒度の異なるトナーを〔重合トナーの製造例G〕と同様にして重合トナーH, Iを作製した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0262】〔重合トナーの製造例J～R〕カーボンブラックaのかわりに表1に示すカーボンブラックc～lを用いたマスターバッチ分散液8～17を用いることを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーJ～Rを作製した。尚、マスターバッチ分散液16は、粘度が高すぎてしまい取り出すことができず、トナーを得ることはできなかった。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0263】〔重合トナーの製造例S, T〕アゾ系鉄化合物(1)のかわりにアゾ系クロム化合物及びジターシヤリーブチルサリチル酸の亜鉛化合物をそれぞれ用いた

マスターバッチ分散液18及び19を用いることを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーS, Tを作製した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0264】〔重合トナーの製造例U, V〕重合性単量体組成物の処方を表3に示す通り変更することを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーU, Vを作製した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0265】〔重合トナーの製造例W～Z〕重合性単量体組成物に含まれるスチレン単量体の一部分をジビニルベンゼンに変更することを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーW～Zを作製した。

【0266】得られたトナーの物性を表4に示した。

【0267】〔重合トナーの製造例AA, BB〕重合開始剤の添加量と重合反応時の温度条件を変更することを除いては、〔重合トナーの製造例A〕と同様にして重合トナーAA, BBを作成した。得られたトナーの物性を表4に示した。

【0268】上記重合トナーA～Z, AA, BBの処方を表3に示す。

【0269】

【表3】

表3 トナー処方一覧

トナー	マスター バッチ 分散液種	マスター バッチ 分散液 添加量 (g)	スチレン 単量体 添加量 (g)	n-BA 単量体 添加量 (g)	ジビニルベ ンゼン添加 量 (g)	ポリエステル 樹脂 添加量 (g)	離型剤 添加量 (g)
A	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
B	2	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
C	3	108.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
D	4	113.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
E	5	108.2	66.0	34.0	0	8.0	30.0
F	6	108.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
G	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
H	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
I	7	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
J	8	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
K	9	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
L	10	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
M	11	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
N	12	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
O	13	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
P	14	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
Q	15	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
R	17	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
S	18	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
T	19	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
U	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	0
V	1	110.0	66.0	34.0	0	0	30.0
W	1	110.0	65.9	34.0	0.6	8.0	30.0
X	1	110.0	65.9	34.0	0.1	8.0	30.0
Y	1	110.0	65.8	34.0	0.25	8.0	30.0
Z	1	110.0	65.5	34.0	0.5	8.0	30.0
AA	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0
BB	1	110.0	66.0	34.0	0	8.0	30.0

【0270】

【表4】

表4 トナー物性

	マスター バッチ 分散液 No.	カーボン ブラック の含有量 (重量%)	カーボン ブラック	分散剤の 含有量 (重量%)	ポリエス テル樹脂 の含有量 (重量%)	離型剤 の含有量 (重量%)	トナー 粒子の 重量 平均 粒径 (μ m)	変動 係数 (%)	形状係数		トナーの樹脂成分				コア/ シェル 構造の有 無	
											THFに 不溶な成 分 (重量%)	分子 量 100万 以上の 成分 (重量%)	A成分の メイン ピーク 分子量 (Mn)	数平均 分子量 (Mn)		
SF-1	SF-2	C成分	B成分	Mw/ Mn												
トナー-A	1	32	a	0.8	32	12.1	6.9	18	109	107	0	9	1.8万	1.7万	72	有
トナー-B	2	32	a	1.2	32	12.0	6.7	17	112	110	0	7	1.7万	1.6万	79	有
トナー-C	3	32	a	0.4	32	12.1	7.0	20	112	109	0	10	1.9万	1.8万	84	有
トナー-D	4	32	a	2.0	32	12.0	6.5	17	125	119	0	7	1.7万	1.7万	68	有
トナー-E	5	32	a	0.1	32	12.2	6.7	17	115	109	0	11	1.9万	1.8万	80	有
トナー-F	6	33	a	0	32	12.2	6.9	19	118	114	0	10	1.9万	1.8万	80	有
トナー-G	7	32	b	0.8	32	12.1	3.7	26	111	108	0	8	1.8万	1.8万	71	有
トナー-H	7	32	b	0.8	32	12.1	4.9	20	109	104	0	8	1.8万	1.7万	69	有
トナー-I	7	32	b	0.8	32	12.1	8.8	34	124	115	0	8	1.8万	1.7万	65	有
トナー-J	8	32	c	0.8	32	12.1	6.9	19	108	105	0	12	1.9万	1.9万	94	有
トナー-K	9	32	d	0.8	32	12.1	6.8	15	113	107	0	5	1.7万	1.5万	51	有
トナー-L	10	32	e	0.8	32	12.1	6.7	17	109	105	0	8	1.8万	1.7万	66	有
トナー-M	11	32	f	0.8	32	12.1	6.7	16	108	104	0	10	1.8万	1.7万	64	有
トナー-N	12	32	g	0.8	32	12.1	6.7	19	109	106	0	9	1.8万	1.7万	60	有
トナー-O	13	32	h	0.8	32	12.1	3.9	24	115	109	0	6	1.7万	1.7万	55	有
トナー-P	14	32	i	0.8	32	12.1	7.7	32	120	115	0	7	1.7万	1.7万	77	有
トナー-Q	15	32	j	0.8	32	12.1	7.6	38	142	127	0	8	1.7万	1.4万	32	有
トナー-R	17	32	1	0.8	32	12.1	6.5	27	120	112	0	11	1.9万	1.9万	97	有
トナー-S	18	32	a	0.8	32	12.1	7.4	19	116	109	0	4	1.5万	1.3万	46	有
トナー-T	19	32	a	0.8	32	12.1	5.2	44	133	120	0	7	1.7万	1.5万	53	有
トナー-U	1	36	a	0.9	36	1.4	9.8	26	129	115	0	8	1.8万	1.7万	78	無
トナー-V	1	33	a	0.8	0	12.5	11.2	31	143	126	0	7	1.8万	1.6万	56	有
トナー-W	1	32	a	0.8	32	12.1	7.0	18	110	108	3	16	1.8万	2.0万	190	有
トナー-X	1	32	a	0.8	32	12.1	6.9	20	110	107	7	12	1.9万	2.2万	130	有
トナー-Y	1	32	a	0.8	32	12.1	7.9	29	116	111	50	5	2.1万	1.9万	46	有
トナー-Z	1	32	a	0.8	32	12.1	8.0	34	127	118	65	2	2.3万	1.8万	70	有
トナー-AA	1	32	a	0.8	32	12.1	6.4	32	148	130	0	10	4200	4000	99	有
トナー-BB	1	32	a	0.8	32	12.1	8.6	27	134	122	0	18	2.8万	2.5万	300	有

【0271】(感光体製造例1) 直径30mm、長さ254mmのアルミニウムシリンダーを基体とした。この基体に、次に示す構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体1を作製した。

【0272】(1) 導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚15 μ m。

【0273】(2) 下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚0.6 μ m。

【0274】(3) 電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とす

る。膜厚0.6 μ m。

【0275】(4) 電荷輸送層：ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂(オストワルド粘度法による分子量2万)に8:10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ4フッ化エチレン粉体(粒径0.2 μ m)を総固形分に対して10重量%添加し、均一に分散した。膜厚25 μ m。

【0276】得られた感光体1の表面の水に対する接触角は95度であった。

【0277】接触角の測定は、純水を用い、装置は、協和界面科学(株)、接触角計CA-D S型を用いた。

【0278】(感光体製造例2)電荷輸送層にポリ4フッ化エチレン粉体(粒径 $0.2\mu\text{m}$)を添加しなかったことを除いては感光体製造例1と同様にして膜厚 $25\mu\text{m}$ の電荷輸送層を形成し、感光体2を作製した。

【0279】得られた感光体2の表面の水に対する接触角は 79° であった。

【0280】〈実施例1〉画像形成装置として 600dpi のレーザービームプリンタ(キヤノン製:LBP-8Mark IV)を用意した。この装置を改造し、プロセススピード 80mm/s (トナー担持体スピード可変)、LTRサイズ紙で毎分12枚プリントした。図2に示すように、この装置は直流及び交流成分を印加した帯電ローラー32を用い感光体36(30φ)を一様に帯電する。このとき、直流成分は定電圧に制御し、交流成分は定電流に制御する。帯電に次いで、レーザー光40で画像部分を露光することにより静電潜像を形成し、トナー30により可視画像としてトナー画像を形成した後、電圧を印加した転写ローラー37によりトナー画像を転写材38に転写するプロセスを持つ。

【0281】次に、プロセスカートリッジにおける現像容器32を改造した。トナー供給体であるマグネットを内包したアルミニウムスリーブの代わりにカーボンブラックを分散して抵抗を調整したシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラ(16φ)をトナー担持体34とし、感光体36に当接した。トナー担持体34の表面の移動方向及び回転周速は、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し150%となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は 120mm/s であり、感光体表面に対する相対速度は 80mm/s である。

【0282】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、現像部分に塗布ローラー35を設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラー35の表面の移動方向が、トナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード33を取付けた。クリーニング部材39としてウレタンゴムからなるブレードを用いてある。

【0283】感光体としては、(感光体製造例1)で製造した感光体1を用い、トナーはトナーAを用い、以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

【0284】

感光体暗部電位 -700V

感光体明部電位 -150V

現像バイアス -450V (直流成分のみ)

【0285】トナーを補給しつつ 1000 枚の連続画出し試験を行い、画像評価を行ったが、画像濃度、飛び散り抑制、カブリ抑制、転写性ともに良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同等の画像品質を得た。

感光体、現像ローラー共に観察したが、融着もなく交換することを必要としなかった。

【0286】(評価方法)

(1)画像濃度

一辺が 5mm の正方形のベタ黒画像を形成し、Macbeth社製の画像濃度測定機RD918を用いて、ベタ黒画像の画像濃度を測定した。

【0287】(2)飛び散り

飛び散りの評価は、以下の通りグラフィカルな画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、文字ラインにおける飛び散りよりも、より飛び散りやすい1ドットライン画像をプリントアウトした際のラインの再現性とライン周辺部のトナーの飛び散りを目視で評価した。

【0288】

A:飛び散りがほとんど発生せず、良好なライン再現性を示す

B:軽微な飛び散りが見られる

C:飛び散りが見られるがライン再現性に対する影響少ない

D:顕著な飛び散りが見られ、ライン再現性に劣る

【0289】(3)転写性

転写性はベタ黒画像形成時の感光体上の転写残トナーを、マイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、はぎ取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。したがって、数値の小さいほど転写性が良好である。

【0290】(4)カブリ

カブリはベタ白画像形成時の感光体上の転写残トナーを、マイラーテープによりテーピングしてはぎ取り、はぎ取ったマイラーテープを紙上に貼ったもののマクベス濃度から、マイラーテープのみを紙上に貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。したがって、数値の小さいほどカブリ抑制が良好である。

【0291】(5)解像度

解像力は潜像電界によって電界が閉じやすく、再現性にくい図6に示す様な 600dpi の $50\mu\text{m}$ 小径孤立ドットの再現性によって評価した。

【0292】

A:100個中の欠損が5個以下

B:100個中の欠損が6~10個

C:100個中の欠損が11~20個

D:100個中の欠損が20個以上

【0293】(6)ローラー

現像とのマッチング

プリントアウト試験終了後、現像ローラー表面への残留トナーの固着の様子とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0294】A:非常に良好(未発生)

B: 良好(ほとんど発生せず)

C: 普通(固着があるが、画像への影響が少ない)

D: 悪い(固着が多く、画像ムラを生じる)

【0295】(7) 感光体ドラムとのマッチング
プリントアウト試験終了後、感光体ドラム表面の傷や残留トナーの固着の発生状況とプリントアウト画像への影響を目視で評価した。

【0296】

A: 非常に良好(未発生)

B: 良好(わずかに傷の発生が見られるが、画像への影響はない)

C: 普通(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)

D: 悪い(固着が多く、縦スジ状の画像欠陥を生じる)

【0297】(8) 定着装置とのマッチング
プリントアウト試験終了後、定着ローラー表面の傷や残留トナーの固着状況を目視で評価した。

【0298】

A: 非常に良好(未発生)

B: 良好(わずかに固着が見られるものの、画像への影響はない)

C: 普通(固着や傷があるが、画像への影響が少ない)

D: 悪い(固着が多く、画像欠陥を生じる)

【0299】評価結果を表5に示す。

【0300】〈実施例2〉下記以外は実施例1と同様にして行った。

【0301】トナー担持体の表面の移動方向が、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し200%となるように駆動した。該トナー担持体の周速は160mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0302】トナーはトナーBを用い、以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

【0303】現像バイアス -500V(直流成分のみ)

【0304】トナーを補給しつつ1000枚の耐久試験を行ったが、画像濃度、カブリ抑制、転写性ともに良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同等の画像品質を得た。また、感光体、現像ローラー共に観察したが、融着等もなく交換することを必要としなかった。評価結果を表5に示す。

【0305】〈実施例3~6〉トナーとして、重合トナーB~Eを使用する以外は実施例1と同様にして評価した。結果は表5に示すように、概ね良好な結果を得た。

【0306】〈比較例1〉実施例1において、重合トナーFと感光体製造例2の感光体2を用いたことを除いては同様の試験を行った。

【0307】以下の現像条件を満足するようプロセス条件を設定した。

【0308】現像バイアス -350V(直流成分のみ)

【0309】500枚時に、クリーニング不良が発生した。クリーニング不良が発生する度に、クリーニングブレードを清掃しながら耐久を続けたところ1000枚時に、ベタ黒画像一部に感光体周期でトナー融着に起因する白ボチが発生した。

【0310】そこで感光体を交換したところ白ボチは消えたが、画像濃度は初期のレベルまでは回復しなかった。50μmの孤立ドットの再現が不十分でライン画像も飛び散りが目立つものであった。その結果を表5に示した。

【0311】〈実施例7~14〉トナーとして、重合トナーG, J~Pを使用することを除いては実施例1と同様にして評価した。結果は表5に示すように、概ね良好な結果を得た。

【0312】〈比較例2, 3〉トナーとして、重合トナーQ, Rを使用することを除いては実施例1と同様にして評価した。結果は表5に示すように、トナーに用いたカーボンブラックが本発明中の特定のカーボンブラックではないため、良好な結果が得られなかった。重合トナーQでは、クリーニング不良による顕著な画像汚れを生じ、重合トナーRでは、1000枚時に軽微なクリーニング不良を生じるとともに、画像濃度が低かった。

【0313】〈比較例4, 5〉トナーとして、重合トナーS, Tを使用することを除いては、実施例1と同様にして評価した。結果は、表5に示すように、トナーに用いた分散剤が本発明中の特定のアゾ系鉄化合物でないため、良好な結果が得られなかった。重合トナーSは初期こそ良好であったが、1000枚時に画像濃度の低下等を招いた。又、重合トナーTは画像濃度が低く、その他の特性も十分なものではなかった。

【0314】〈実施例15~22〉トナーとして、重合トナーU~Z, AA, BBを使用することを除いては、実施例1と同様にして評価した。結果を表5に示す。

【0315】

【表5】

表5 評価結果一覧

	トナー	感光体	初期100枚					2000枚後						
			画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	解像度	画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	ローラーとのマッチング	現像剤とのマッチング	感光体とのマッチング
実施例1	A	製造例1	1.41	A	0.03	0.05	A	1.43	A	0.03	0.06	A	A	A
実施例2	B	製造例1	1.46	A	0.06	0.08	A	1.44	A	0.06	0.07	A	A	A
実施例3	B	製造例1	1.40	A	0.04	0.03	A	1.42	A	0.04	0.04	A	A	A
実施例4	C	製造例1	1.40	A	0.04	0.04	A	1.42	A	0.04	0.05	A	A	A
実施例5	D	製造例1	1.36	A	0.04	0.05	B	1.40	A	0.05	0.06	A	A	A
実施例6	E	製造例1	1.37	A	0.06	0.08	B	1.38	A	0.06	0.09	A	A	A
比較例1	F	製造例2	1.32	C	0.18	0.21	C	1.35	D	0.38	0.32	B	D	B
実施例7	G	製造例1	1.42	A	0.05	0.06	A	1.44	A	0.05	0.05	A	A	A
実施例8	J	製造例1	1.37	A	0.04	0.06	B	1.40	A	0.05	0.07	A	A	A
実施例9	K	製造例1	1.39	A	0.07	0.07	A	1.40	B	0.07	0.08	A	A	A
実施例10	L	製造例1	1.41	A	0.04	0.05	A	1.39	A	0.04	0.07	A	A	A
実施例11	M	製造例1	1.37	A	0.04	0.05	A	1.43	A	0.05	0.06	A	A	A
実施例12	N	製造例1	1.38	A	0.04	0.07	A	1.41	A	0.07	0.08	A	A	A
実施例13	O	製造例1	1.43	A	0.08	0.07	A	1.37	B	0.08	0.08	A	A	A
実施例14	P	製造例1	1.41	A	0.09	0.08	A	1.38	B	0.08	0.11	A	A	A
比較例2	Q	製造例1	1.42	C	0.16	0.25	B	1.28	D	0.25	0.42	C	D	C
比較例3	R	製造例1	1.16	A	0.13	0.09	B	1.22	C	0.14	0.18	C	C	C
比較例4	S	製造例1	1.45	B	0.06	0.05	B	1.10	D	0.10	0.20	C	B	B
比較例5	T	製造例1	1.37	C	0.09	0.07	B	1.20	D	0.11	0.12	C	C	B
実施例15	U	製造例1	1.36	B	0.07	0.06	B	1.32	B	0.08	0.04	B	C	C
実施例16	V	製造例1	1.39	B	0.06	0.08	B	1.30	B	0.05	0.09	C	C	B
実施例17	W	製造例1	1.42	A	0.03	0.05	A	1.44	A	0.03	0.04	A	A	A
実施例18	X	製造例1	1.42	A	0.03	0.06	A	1.43	A	0.03	0.04	A	A	A
実施例19	Y	製造例1	1.41	B	0.05	0.07	A	1.40	B	0.06	0.06	B	B	C
実施例20	Z	製造例1	1.40	B	0.04	0.07	B	1.39	B	0.08	0.07	B	C	C
実施例21	AA	製造例1	1.31	B	0.08	0.05	C	1.30	C	0.05	0.06	C	C	B
実施例22	BB	製造例1	1.35	B	0.06	0.07	B	1.37	B	0.04	0.09	B	B	C

【0316】〈実施例23～31〉トナーとして、重合トナーG～Iを使用し、それぞれの外添剤（BET法による比表面積が $140\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性シリカ）添加量を0.5%、1.8%、3.0%と変化させたことを除いては、実施例1と同様にして評価した。結果は表

6に示すように、外添剤添加量を0.5%では、カブリの増加に伴う転写残トナー量がやや多く、3.0%では定着性がやや劣るが、概ね良好な結果を得た。

【0317】

【表6】

表6 評価結果一覧

	トナー	重量平均 粒径 D4 (μm)	外添剤		感光体	初期 100 枚					1000 枚後			
			添加量 (wt %)	被覆率 (%)		画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ	解像度	画像濃度	飛び散り	転写性	カブリ
実施例 23	G	6.7	0.5	15	製造例 1	1.36	A	0.07	0.08	B	1.41	A	0.09	0.12
実施例 24	G	6.7	1.8	50	製造例 1	1.41	A	0.04	0.05	A	1.43	A	0.05	0.06
実施例 25	G	6.7	3.0	80	製造例 1	1.35	A	0.03	0.04	A	1.37	A	0.05	0.03
実施例 26	H	4.9	0.5	10	製造例 1	1.35	A	0.08	0.09	A	1.38	A	0.12	0.13
実施例 27	H	4.9	1.8	40	製造例 1	1.41	A	0.05	0.06	A	1.42	A	0.07	0.09
実施例 28	H	4.9	3.0	75	製造例 1	1.44	A	0.03	0.06	A	1.43	A	0.04	0.08
実施例 29	I	8.8	0.5	20	製造例 1	1.34	A	0.08	0.08	B	1.39	A	0.08	0.10
実施例 30	I	8.8	1.8	60	製造例 1	1.37	A	0.04	0.05	B	1.39	A	0.05	0.05
実施例 31	I	8.8	3.0	95	製造例 1	1.34	A	0.05	0.03	B	1.36	A	0.05	0.06

【0318】〈実施例32〉実施例1で用いた電子写真装置において、現像容器32中のトナー塗布ローラ35として、単層構造のスポンジローラを用い、このトナー塗布ローラ35に図示されていないバイアス印加手段からバイアス電圧を印加するように変更することを除いては、実施例1と同様にして実施例1と同様にして画像形成を行ない評価を行なった。

【0319】この現像時の現像ローラ34には現像バイアス電圧として、直流成分のみを -300V を印加し、トナー塗布ローラ35には塗布バイアス電圧として直流成分のみを -450V 印加した。

【0320】実施例1と同様に評価したところ、画像濃度やカブリ抑制ともに安定して良好であり、クリーニング不良も発生せず、優れた画像品質を得た。画像形成装置とのマッチングも良好であった。

【0321】〈実施例33〉重合トナー製造例Aで製造した重合トナーAを図4に示す画像形成装置の現像器57に用いて画像形成を行なった。

【0322】画像形成装置には、図4に示す通り、第1の転写工程後、感光体表面に残存するトナーを除去するための第1のクリーニング手段として、感光体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第1の転写部と感光体を帯電する帯電部との間に設けられており、さらに、第2の転写工程後、中間転写体表面に残存するトナーを除去するための第2のクリーニング手段として、中間転写体表面に当接するクリーニング部材を有するクリーナーが第2の転写部より下流側であり、第1の転写部よりも下流側に設けられている。

【0323】現像器57としては、図2及び図3に示す現像器8の構成のものを用いた。

【0324】カーボンブラックを分散して抵抗を調整し

たシリコンゴムからなる中抵抗ゴムローラ(16 ϕ)をトナー担持体9とし、感光体に当接した。トナー担持体9の表面の移動方向及び回転周速は、感光体表面との接触部分において同方向であり、該感光体回転周速に対し150%となるように駆動する。つまり、トナー担持体の周速は120mm/sであり、感光体表面に対する相対速度は80mm/sである。

【0325】トナー担持体にトナーを塗布する手段として、単層構成のスポンジローラを塗布ローラ12として設け、該トナー担持体に当接させた。接触部において、塗布ローラの表面の移動方向がトナー担持体の移動方向と反対方向に移動するように回転させることによりトナーをトナー担持体上に塗布した。さらに、該トナー担持体上トナーのコート層制御のために、樹脂をコートしたステンレス製ブレード16を取付けた。

【0326】感光体としては、(感光体製造例1)で製造した感光体1を用い、トナーはトナーAを用い、以下の現像条件及び転写体を満足するよう画像形成条件を設定した。

【0327】

感光体暗部電位： -700V

感光体明部電位： -150V

現像ローラに印加する現像バイアス： -450V (直流成分のみ)

トナー塗布ローラに印加するバイアス： -300V (直流成分のみ)

第1の転写工程で中間転写性に印加する転写バイアス： 300V (直流成分のみ)

第2の転写工程で転写ローラに印加する転写バイアス： 1000V (直流成分のみ)

【0328】上記の画像形成条件によって、記録材上に

転写されたトナー画像は、以下の加熱定着装置によって、記録材に加熱定着した。

【0329】加熱定着装置70にはオイル塗布機能のない熱ロール方式の定着装置を用いた。この時上部ローラー68、下部ローラー69共にフッ素系樹脂の表面層を有するものを使用し、ローラーの直径は55mmであった。また、定着温度は140℃、ニップ幅を7mmに設定した。

【0330】上記の構成の画像形成装置を用いてトナーを補給しつつ2000枚の連続画出し試験を行い、画像評価を行ったが画像濃度、飛び散り抑制、カブリ抑制、転写性ともに良好であり、クリーニング不良も発生せず、初期と同等の画像品質を得た。感光体、現像ローラー、中間転写体共に観察したが、融着もなく交換することを必要としなかった。

【0331】

【発明の効果】本発明の特定のカーボンブラックと特定のアゾ系鉄錯体化合物を併用したことによるカーボンブラックの良好な分散による荷電制御効果と、アゾ系鉄錯体化合物自体の過剰な帯電を抑制する荷電制御効果の相乗効果によって、過剰な帯電が抑制されたトナー担持体上でのトナーの良好な帯電制御性により、接触一成分現像においても優れた現像特性が得られる。

【0332】したがって、感光体上の現像トナーの帯電量を適正に制御し、転写残トナーの過剰帯電によるクリーニング性の低下を防止することができ、従来困難であった、懸濁重合法で製造されたトナーのように球形度の高いトナーのクリーニング性も大幅に向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像形成方法の実施例の一例として用いた、接触一成分現像装置を用いた画像形成方法を模式的に示した図である。

【図2】本発明の画像形成方法のさらに他の例として用

いた、接触一成分現像装置を用いた画像形成方法を模式図に示した図である。

【図3】図2に示す画像形成装置の現像器の拡大図である。

【図4】中間転写体を用いた画像形成装置を模式的に示した図である。

【図5】解像度を評価するための孤立ドットパターンの説明図である。

【図6】本発明に係わるカーボンブラック及びアゾ系鉄錯体化合物をスチレン中で分散したときの粘度変化を示す図である。

【図7】本発明に係わるカーボンブラックにおいて、一定量のアゾ系鉄錯体化合物を添加しスチレン中で分散したときのカーボンブラックの吸油量と粘度の関係を示す図である。

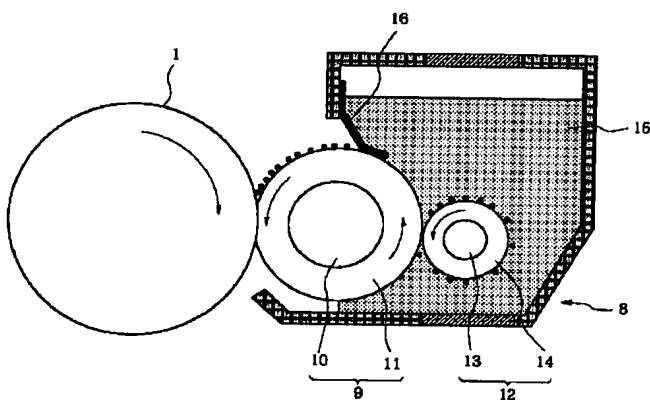
【図8】ワックス成分を内包しているトナー粒子の断面の一例を示す模式図である。

【図9】現像ローラーの電気抵抗値を測定する為の測定装置の概略的説明図である。

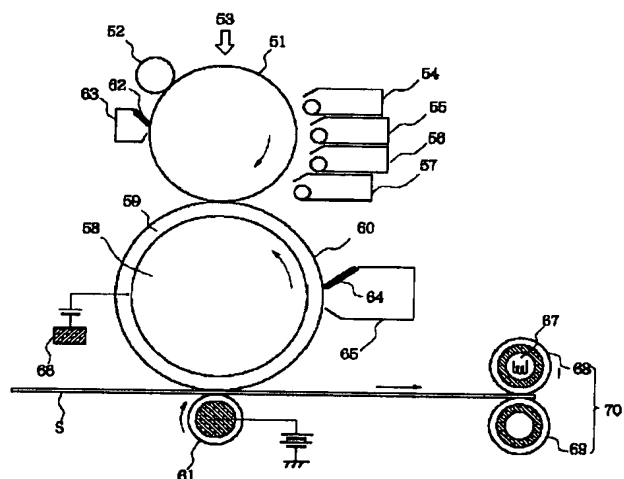
【符号の説明】

- 30 トナー
- 31 帯電ローラー
- 32 現像容器
- 33 トナー規制ブレード
- 34 トナー担持体（弾性ローラー）
- 35 トナー塗布ローラー
- 36 感光体（像担持体）
- 37 転写ローラー
- 38 転写材
- 39 クリーニング部材
- 40 レーザー光（露光）
- 41 バイアス印加手段
- 43 定着器

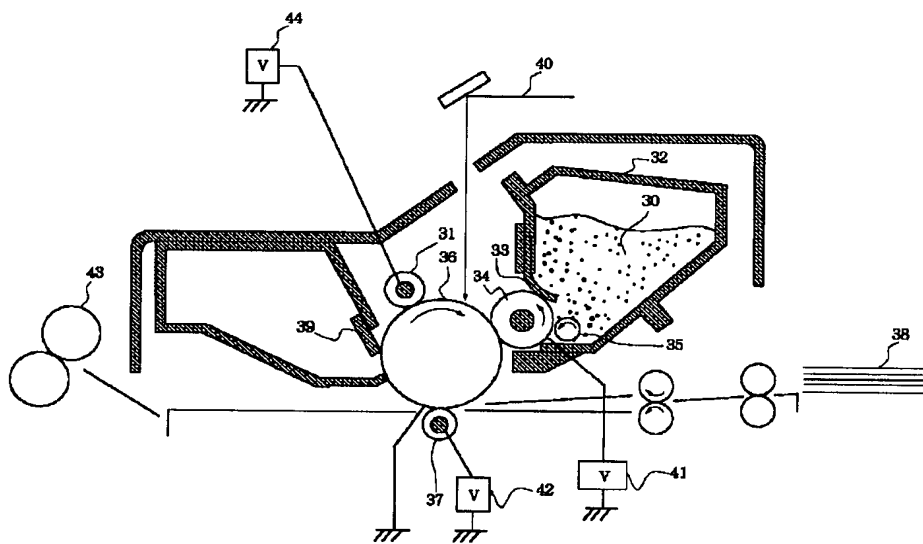
【図3】



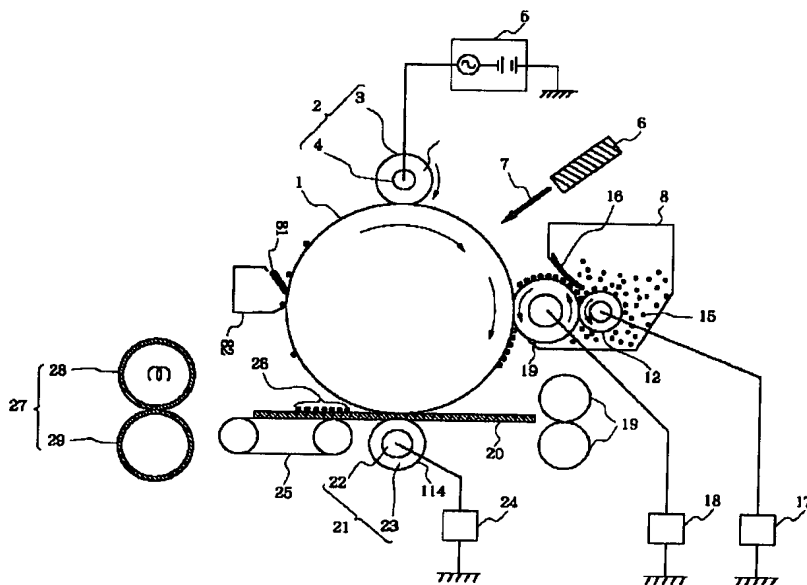
【図4】



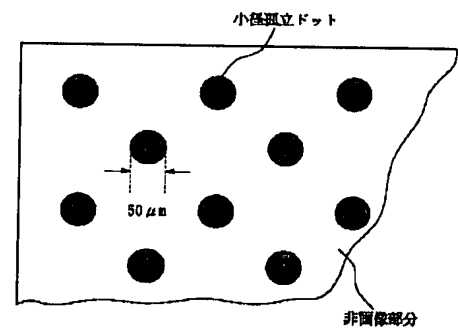
【図1】



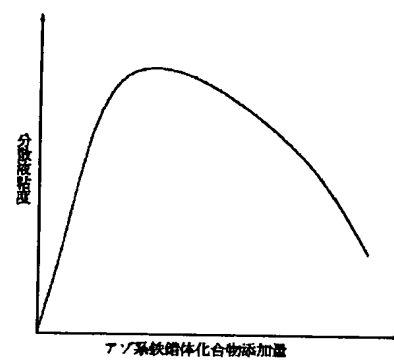
【図2】



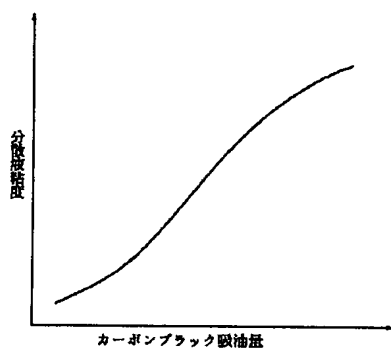
【図5】



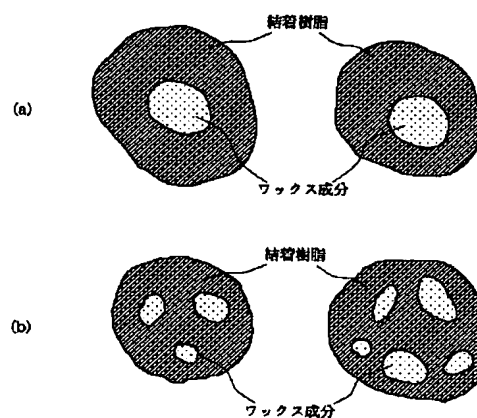
【図6】



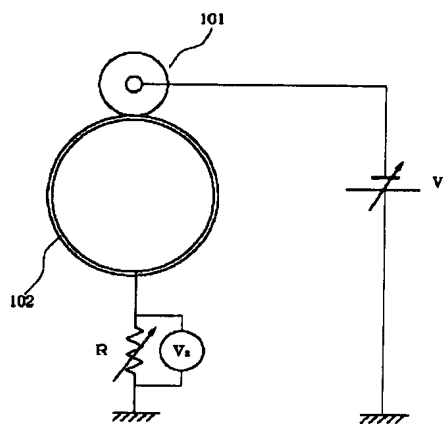
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
G03G 9/087

識別記号

15/02 102
15/08 507
15/16 103

F I

G03G 15/08 507E
15/16 103
9/08 346
365
371
374
384

(72)発明者 半田 智史
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内

(72)発明者 綾木 保和
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャ
ン株式会社内